ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MAI 1916.

PRÉSIDENCE DE M. CAMILLE JORDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome 159 (juillet-décembre 1914) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse de l'eau oxygénée en milieu hétérogène.* Quatrième Partie : *Expériences avec le carbone; conclusions.* Note de M. **Georges Lemoine.**

Les expériences avec le carbone étaient effectuées, comme les précédentes, dans des tubes en verre avec de l'eau oxygénée de Merk purifiée par distillation, le plus souvent amenée à 30^{vol} (0,086 de H^2O^2) : on mesurait le gaz dégagé. Pour éviter que le charbon ne vînt nager à la surface du liquide, on le maintenait par des obturateurs en verre. Il avait été concassé et passé au tamis : on n'employait que les parcelles de 1^{mm} à 2^{mm}, de même dimension que précédemment pour la mousse de platine. Les expériences étaient faites le plus souvent à la température ordinaire, où la décomposition de l'eau oxygénée, prise seule, est insignifiante.

De même que dans les recherches précédentes, la différence des durées τ de demi-décomposition, ou leur rapport, mesure l'action catalytique. On peut également comparer les vitesses de la réaction exprimées par la formule générale suivante (ou par l'intégrale qui s'en déduit), où p est le poids d'eau oxygénée réelle (suffisamment diluée) pour 1^g de liquide à l'origine du temps, y le poids décomposé au temps t, n et K deux constantes :

$$(1) \qquad d\frac{y}{p} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n dt.$$

CHARBON DE NOIX DE COCO ET EAU OXYGÉNÉE.

Le charbon de noix de coco a été choisi à cause de son grand pouvoir absorbant pour les gaz (expériences de MM. Dewar, d'Arsonval, Moureu, etc.). On va voir qu'il est, en effet, un très bon catalyseur, meilleur que les autres charbons, moins bon cependant que la mousse de platine.

Préparation. — Les écorces de noix de coco sont calcinées au blanc dans un four Perrot. On les concasse et on les tamise en ne gardant que les morceaux de 1^{mm} à 2^{mm}. On rechauffe dans un creuset de porcelaine au rouge sombre et on laisse refroidir en présence d'anhydride phosphorique.

Influence du poids de catalyseur (ce qui, pour un même état de division, équivaut à la surface). — Toutes choses égales d'ailleurs, la réaction est d'autant plus rapide que le poids de catalyseur est plus grand, mais sans lui être proportionnelle. On le reconnaît en comparant les quantités de gaz dégagé (*fig.* 1). On peut aussi comparer comme ci-dessous les durées τ de demi-décomposition pour les différents poids π :

Eau oxygénée.	Température.	H^2O^2 seule, valeur normale.	$\pi = 1^g$.	$\pi = 2^g$.	$\pi = 3^g$ (1).	$\pi = 4^g$ (1).
20^{cm^3} à 30^{vol} ($0,086$ de H^2O^2).	17°	240^h	$15^h,4$	$8^h,2$	$5^h,2$ / $3^h,7$	$2^h,8$

Volume de gaz (à 15° et 760^{mm}) dégagé par 20^{cm^3} d'eau oxygénée à 30^{vol} avec différents poids de charbon de noix de coco. (Température : 17°.)

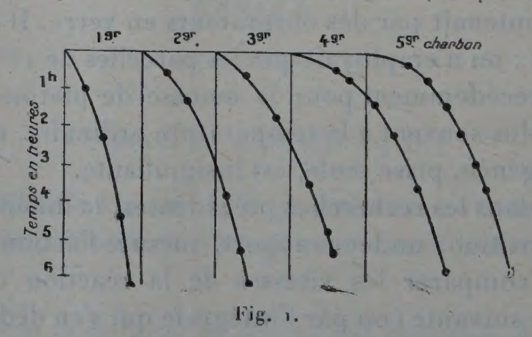


Fig. 1.

Vitesse de la réaction. — Avec la formule générale (1), on trouve que $n=2$ concorde avec plusieurs expériences, comme pour la mousse de platine.

(1) Avec $\pi = 3^g$ ou 4^g, décomposition complète au bout de 48 heures.

CHARBON DE BOIS ET EAU OXYGÉNÉE.

Le charbon de bois (braise) est un catalyseur pour l'eau oxygénée, mais beaucoup moins actif que le charbon de noix de coco. Pour rendre l'action appréciable, il faut augmenter le poids de catalyseur, car dans les mêmes conditions, 1^g pour 30^{cm^3} d'eau oxygénée à 30^{vol} ne suffirait pas.

Préparation. — Le charbon employé était celui du bois de bourdaine venant des poudreries, le même qui m'avait servi autrefois pour la décomposition catalytique des alcools [1]; les morceaux, de 1^{mm} à 2^{mm}, étaient chauffés dans un creuset au rouge sombre; on les laissait refroidir en présence de l'anhydride phosphorique.

Influence du poids de catalyseur (équivalent à la surface pour un même état de division). — Elle est très nette : la rapidité de la réaction, ici encore, augmente avec le poids de catalyseur, mais sans lui être proportionnelle. On le reconnaît en comparant les quantités de gaz dégagé (*fig.* 2). On peut

Volume de gaz (à 15° et 760^{mm}) dégagé par 20^{cm^3} d'eau oxygénée à 30^{vol} avec différents poids de braise de bois de bourdaine. (Température : 17°.)

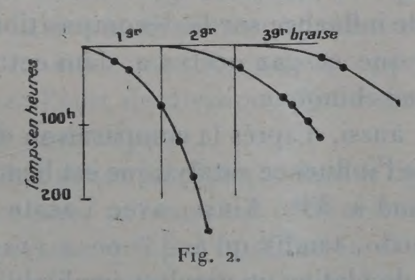


Fig. 2.

aussi comparer comme ci-dessous les durées τ de demi-décomposition pour les différents poids π :

Eau oxygénée.	Température.	H^2O^2 seule, valeur normale.	$\pi = 1^g$.	$\pi = 2^g$.	$\pi = 3^g$.
20^{cm^3} à 30^{vol} (0,086 de H^2O^2).	17°	240^h	212^h	63^h	40^h

Vitesse de la réaction. — Avec la formule générale (1), c'est $n = 2$ qui concorde le mieux pour les expériences faites avec des poids de 2^g à 3^g de

[1] G. Lemoine, *Comptes rendus*, t. **146**, 1908, p. 1360.

braise. Avec 1^g il y a au début une certaine inertie qui rend difficile la comparaison des observations avec la formule théorique.

Expériences comparatives avec le charbon de bois chargé de différents gaz à des températures différentes. — Elles ont été faites de la même manière que pour la mousse de platine (*Comptes rendus*, 1er mai 1916).

Le charbon employé était non pas celui du bois de bourdaine, mais de la braise de boulanger préalablement chauffée au rouge. Voici les durées τ de demi-décomposition observées, avec 1^g de charbon pour 20^{cm^3} d'eau oxygénée à 28^{vol} (0,082 de H^2O^2) :

		H^2.	CO.	CO^2.	O^2.	N^2.	Sans charbon.
Vers 15°.	Chargement à + 8°...	$3^h,7$	$3^h,7$	$2^h,7$	$3^h,4$	$3^h,2$	6500^h environ
	Chargement à — 75...	2,4	3,4	4,6	4,4	3,1	
A 33°,5.	Chargement à + 8...	35	30	35	33	30	1200^h environ
	Chargement à — 75...	29	31	56	44	36	

On employait ici une eau oxygénée commerciale dite *pure*, mais en réalité acidulée par H Cl et, en conséquence, d'une décomposition beaucoup plus lente que celle de Merk employée dans les expériences précédentes.

On peut remarquer que la nature du gaz dont a été chargé le charbon n'a pas une très grande influence sur la décomposition de l'eau oxygénée, ce qui semble indiquer que ce gaz occlus a, dans cette décomposition, un rôle plutôt physique que chimique.

On peut remarquer aussi, d'après la comparaison des valeurs de τ avec ou sans catalyseur, que l'influence catalytique est beaucoup plus accentuée à froid à 15° qu'à chaud à 33°. Ainsi, avec l'azote (chargé à 8°) à 15° on a $(6500 : 3,2) = 2030$, tandis qu'à 33° on a $(1200 : 30) = 40$. On a trouvé pour la mousse de platine un résultat semblable.

CHARBON DE SUCRE ET EAU OXYGÉNÉE.

Une seule expérience a été faite; son intérêt se rattache à la grande compacité de ce charbon. De même que les autres, il était concassé, puis passé au tamis de manière à n'avoir que des morceaux de 1^{mm} à 2^{mm}. On a eu pour durée τ de la demi-décomposition :

Eau oxygénée.	Température.	H^2O^2 seule, τ normal.	Avec 1^g.
20^{cm^3} à 30^{vol} (0,086 de H^2O^2)	19°	206^h	142^h

Vitesse de la réaction. — La formule générale (1) concorde avec cette expérience en prenant $n = 2$.

En résumé, les trois variétés de carbone étudiées sont des catalyseurs pour l'eau oxygénée : le plus énergique est le charbon de noix de coco. Cette fonction de catalyseur doit être corrélative du pouvoir absorbant pour les gaz [1]. Sous plusieurs rapports, les catalyses avec le carbone se rapprochent de celles observées avec la mousse de platine.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Je termine ici l'exposé des recherches [2] qui par leur ensemble peuvent donner des renseignements utiles sur la catalyse de l'eau oxygénée dans les milieux hétérogènes : les circonstances ne m'ont pas permis de leur donner tout le développement que j'aurais désiré.

Plusieurs faits généraux s'en dégagent pour l'interprétation rationnelle des phénomènes :

Abaissement de la température pour une même vitesse de décomposition de l'eau oxygénée qui se décomposerait seule, mais très lentement;

Augmentation de la vitesse de décomposition avec le poids de catalyseur, mais ordinairement moindre que s'il y avait proportionnalité;

Augmentation avec l'état de division, c'est-à-dire avec la surface active pour un même poids de catalyseur;

Fonctionnement de l'action catalytique dans le liquide seulement jusqu'à une certaine distance assez minime, car cette action ne se poursuit au delà de la surface du catalyseur que par la diffusion et surtout par le brassage dû au dégagement de gaz et renouvelant les surfaces en contact.

---

(1) Déterminations de l'absorption des gaz par le charbon : FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. 37, 1853 et 6e série, t. 24, 1871. — SMITH, *Proceedings of the Royal Society*, t. 12, 1863, p. 424. — HUNTER, *Philosophical Magazine*, t. 25, 1863, p. 363, et t. 29, 1865, p. 166. — JOULIN, *Comptes rendus*, t. 90, 1880, p. 741. — DEWAR, *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. 3, 1904. — Miss HOMFRAY, *British Association*, 1907, p. 451. — J'ai fait moi-même plusieurs déterminations qui ne peuvent trouver place ici.

(2) Notes précédentes des *Comptes rendus* : milieux hétérogènes, t. 162, 17 avril 1916, p. 580; 1er mai 1916, p. 657, 8 mai 1916, p. 702; milieux homogènes, t. 161, 19 juillet 1915, p. 47; eau oxygénée seule, t. 155, 1er juillet 1912, p. 9.

Les catalyseurs étudiés pour l'eau oxygénée peuvent se diviser en deux groupes distincts :

1° *Catalyseurs chimiques* dont la fonction se rattache à la formation d'une combinaison temporaire instable, comme l'ont admis pour beaucoup d'autres cas Berthelot, MM. Sabatier et Senderens, etc. [1]. Les expériences avec le mercure manifestent nettement la formation temporaire d'un oxyde. Les expériences avec les oxydes peuvent s'interpréter par la formation de peroxydes instables détruits à un certain moment, mais beaucoup plus vite que l'oxyde de mercure. Enfin les expériences avec le noir de platine ne peuvent guère s'interpréter que par l'existence d'un composé particulier, car pour un même état de division j'ai montré que le noir de platine est beaucoup plus énergique que la mousse de platine.

2° D'autres *catalyseurs*, *physiques* plutôt que chimiques, ne paraissent pas devoir leur fonction à des composés temporaires. Tel est le carbone pour les différentes variétés étudiées. La mousse de platine, dont les effets s'en rapprochent beaucoup, paraît être dans le même cas.

Il faut remarquer à cet égard que le charbon de noix de coco, qui est un catalyseur énergique, absorbe énergiquement les gaz : on a vu d'ailleurs, pour le charbon de bois, que la catalyse diminue avec l'élévation de température qui diminue aussi le pouvoir absorbant.

Il semble donc que, pour ce second groupe de catalyseurs, l'action de présence doive être rattachée à leur propriété de condenser les gaz, propriété corrélative d'un énorme développement de surface. Ces gaz « occlus » attireraient le gaz oxygène que l'eau oxygénée liquide est prête à laisser échapper et faciliteraient ainsi sa décomposition par une action surtout physique puisque j'ai montré que la nature chimique du gaz absorbé par le charbon ne paraît pas avoir d'influence notable [2].

Les choses semblent se passer souvent d'une manière analogue dans les catalyses de gaz; c'est l'interpétation que j'avais admise en 1877 pour l'acide iodhydrique gazeux en montrant que l'état d'équilibre produit lentement

---

(1) Voir M. Sabatier, *La catalyse en Chimie organique*, notamment pages 246 et suivantes.

(2) Gernez a fait remarquer que l'eau oxygénée étant souvent à l'état de solution sursaturée d'oxygène, l'introduction d'un corps aéré à grande surface détermine le dégagement de gaz en excès (*Comptes rendus*, t. 63, 1866, p. 886).

par la chaleur est le même que celui auquel on arrive très rapidement à la même température avec la mousse de platine [1].

3° Les *deux catalyses, chimique et physique*, doivent souvent fonctionner en même temps chez le même catalyseur, suivant son état physique, par exemple avec les oxydes très divisés et avec le noir de platine.

Ces considérations, inspirées par l'étude spéciale, mais détaillée, de la catalyse de l'eau oxygénée, me semblent avoir une portée générale.

J'ai été aidé dans ce travail : pour les expériences, successivement par MM. Dubourg, Mignot, Aubry, Charf; pour les calculs numériques, par M. Guépard; je les prie de recevoir ici tous mes remercîments.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du carbone par la méthode Eggertz.* Note de MM. **H. Le Chatelier** et **F. Bogitch.**

Dans une Note précédente nous avons étudié l'influence des différents détails de la méthode Eggertz sur les résultats du dosage du carbone dans les aciers. Mais les résultats de cet essai dépendent encore de différents facteurs relatifs à la nature du métal : nature et proportion des différents corps étrangers, structure du métal dépendant des traitements thermiques antérieurs.

Teneur en carbone. — On admet généralement, depuis les travaux de Deshayes, que la coloration des liqueurs ne croît pas proportionnellement à la teneur en carbone, c'est-à-dire que, pour amener les liqueurs à égalité de coloration, il ne suffit pas de les étendre de façon que les quantités de carbone renfermées dans des volumes égaux soient les mêmes. Voici quelques-uns des résultats donnés par ce savant. Les teneurs en carbone ont été calculées en partant d'un acier type renfermant 0,5 pour 100 de carbone qui servait de terme de comparaison. Les expériences étaient faites par la méthode lente, à une température de 80° prolongée pendant 2 heures :

Teneur réelle en carbone.	Teneur trouvée.
0,30	0,23
0,40	0,36
0,55	0,57
0,85	0,97
1,12	1,45

(1) G. Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, t. 12, 1877, p. 242 et suivantes.

Nous avons repris cette comparaison en opérant sur des aciers très purs, au creuset, renfermant moins de 0,1 pour 100 de chacun des éléments : phosphore, soufre, silicium et manganèse. On a pris comme terme de comparaison un acier de la même fabrication renfermant 0,85 pour 100. Tous ces aciers ont été recuits et refroidis lentement dans le four :

Teneur réelle en carbone.	Teneur trouvée.
0,09	0,07
0,20	0,21
0,46	0,42
1,20	1,22

Les expériences ont été faites par la méthode rapide, à l'ébullition, décrite dans notre Note précédente. Les écarts observés ne dépassent pas les erreurs expérimentales; ils sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Cette divergence avec les résultats de Deshayes semblent tenir à deux causes : d'une part l'influence du manganèse, que nous indiquons plus loin; les aciers de Deshayes, non analysés à ce point de vue, devaient avoir des teneurs variables; d'autre part, l'attaque prolongée à 80° donne pour les aciers doux des teintes verdâtres, difficilement comparables à celle des aciers plus durs. Par contre, pour les aciers très durs, la dissolution du carbone est incomplète.

Présence du manganèse. — D'après Deshayes, le manganèse ne modifierait pas notablement la coloration due au carbone, dans les aciers doux à moins de 0,30 pour 100 de carbone; par contre, il augmenterait la teneur apparente en carbone dans les aciers mi-durs. Nous avons au contraire trouvé que dans tous les cas la présence du manganèse abaisse les teneurs apparentes du carbone. Cela était du reste assez vraisemblable *a priori*, parce que le carbure de manganèse se dissout dans les acides, sans laisser aucun résidu coloré. Mais cette influence du manganèse est assez faible, au moins dans les limites de teneurs usuelles en manganèse des aciers, teneurs qui ne dépassent pas 1 pour 100. En prenant comme type un acier tenant 0,5 pour 100 de manganèse, on n'aura jamais un écart de 10 pour 100 sur les dosages de carbone, en comparant des métaux recuits et refroidis lentement.

Présence du nickel. — Le nickel, comme le manganèse, abaisse les teneurs apparentes en carbone, mais il agit bien plus énergiquement. Un acier à 1 pour 100 de nickel et 0,41 pour 100 de carbone a donné à l'essai

Eggertz, en prenant comme type un acier au creuset très pur, une teneur apparente de 0,32, soit un écart en moins de 20 pour 100. Les aciers à plus forte teneur en nickel, 3 pour 100, par exemple, donnent des liqueurs vertes dont la comparaison avec les types devient difficile. Ces aciers donnent encore lieu à une autre difficulté. Par le recuit les aciers de cette teneur en nickel laissent séparer une partie de leur carbone à l'état de de graphite (*fig.* 1), qui reste insoluble, mais en suspension dans l'acide

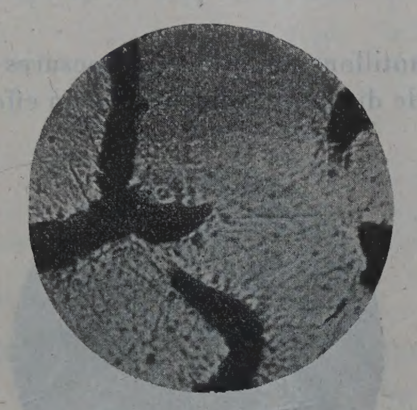


Fig. 1. — Acier au nickel sans attaque. Gr. : 800 d.

et colore la liqueur en noir d'encre. Il n'y a plus de comparaison colorimétrique possible.

Présence du silicium. — Aux faibles teneurs des aciers ordinaires, le silicium ne semble exercer aucune action nuisible; mais aux fortes teneurs dépassant 1 pour 100, comme cela se présente dans les tôles de dynamo ou dans les aciers à ressorts, on obtient des liqueurs vertes, peu colorées, ne se prêtant pas à une comparaison colorimétrique avec l'acier type.

Influence du traitement thermique. — On sait depuis les travaux d'Osmond que la trempe de l'acier diminue considérablement la teneur apparente en carbone à l'essai Eggertz. La diminution est au moins de 30 pour 100 et peut parfois atteindre 50 pour 100. M. Maurer a montré que le revenu augmente progressivement les teneurs apparentes en carbone jusqu'au recuit complet. Nous nous sommes proposé de chercher si pour des aciers non trempés, mais refroidis plus ou moins rapidement, les résultats restaient semblables. Il n'en est rien. Nous donnerons ici les résultats relatifs à deux séries d'aciers, l'une composée d'aciers très purs, au creuset, renfermant moins de 0,1 pour 100 de manganèse et l'autre d'acier tenant environ 0,5 pour 100 de manganèse.

Les conditions du refroidissement ont été les suivantes :

a. Recuit à 950° pendant 45 minutes, puis refroidissement dans le four en 1 heure 30 minutes environ.

b. Même recuit à 950°, puis refroidissement à l'air, durant de 15 à 20 minutes.

c. Même recuit à 950°, suivi d'une trempe dans l'eau bouillante donnant refroidissement durant 1 minute environ.

Dans tous les cas le métal était pris en barres de 10^{mm} de diamètre et 50^{mm} de longueur.

Sur les mêmes échantillons, on a fait des mesures de dureté au moyen d'une bille de $2^{mm},5$ de diamètre agissant sous un effort de 200^{kg}. On donnera dans le Tableau les diamètres mesurés au microscope et exprimés en millimètres.



Fig. 2. — Acier 2 à C = 0,20 pour 100. Attaque à l'acide azotique alcoolique.



Fig. 3. — Acier 4 à C = 0,85. Gr., 800 d. environ.



Fig. 4. — Acier 5 à C = 1,20.

ACIERS AU CREUSET.

	1.	2.	3.	4.	5.
Carbone pour 100	0,09	0,20	0,46	0,85	1,20
Manganèse pour 100	0,03	0,03	0,08	0,09	0,06

Coloration relative.

	1.	2.	3.	4.	5.
a. Refroidi au four	1	1	1	1	1
b. » à l'air	0,94	0,90	0,82	0,77	0,88
c. » à l'eau bouillante	0,89	0,75	0,65	trempé	trempé

Diamètre de bille.

	1.	2.	3.	4.	5.
a. Refroidi au four	1,17	1,07	0,90	0,75	0,75
b. » à l'air	1,08	1,00	0,83	0,68	0,67
c. » à l'eau bouillante	0,97	0,85	0,73	trempé	trempé

ACIERS MARTIN.

	1.	2.	3.	4.	5.
Carbone pour 100	0,10	0,10	0,20	0,33	0,31
Manganèse pour 100	0,46	0,22	0,60	0,70	0,40

Coloration relative.

	1.	2.	3.	4.	5.
a. Refroidi au four	1	1	1	1	1
b. » à l'air	0,87	0,90	0,80	0,75	0,84
c. » à l'eau bouillante	0,80	0,83	0,65	trempé	0,74

Diamètre de bille.

	1.	2.	3.	4.	5.
a. Refroidi au four	1,07	1,15	0,98	0,83	0,87
b. » à l'air	1,02	1,06	0,92	0,78	0,83
c. » à l'eau bouillante	0,93	0,95	0,82	trempé	0,72

Voici les conséquences de ces chiffres :

Les variations de vitesse de refroidissement modifient considérablement la coloration due au carbone, en même temps que la dureté à la bille, même avec des vitesses tout à fait insuffisantes pour produire une trempe véritable, c'est-à-dire la formation de martensite. La finesse de la cémentite contenue dans la perlite modifie à la fois la solubilité du carbone et la dureté du métal.

Cette influence de la vitesse est d'autant plus marquée que le métal est plus riche en manganèse. La coloration peut être ainsi réduite d'un tiers, c'est-à-dire que si l'on voulait doser colorimétriquement le carbone d'un acier refroidi rapidement en prenant comme type un acier de même composition, refroidi lentement dans le four, on aurait un dosage d'un tiers trop faible. Si au contraire on prenait comme type un acier refroidi rapidement, on aurait pour l'acier refroidi lentement un dosage d'un tiers trop fort.

La conséquence de cette seconde partie de nos recherches est donc que pour employer utilement la méthode Eggertz au dosage du carbone, il est indispensable d'opérer sur des échantillons d'acier refroidis lentement et de plus d'employer comme type un métal renfermant sensiblement la même teneur en manganèse que l'acier étudié.

ÉLECTRICITÉ. — *Les oscillations électriques sur un système de corps purement diélectriques.* Note de M. **Pierre Duhem.**

1. Nous nous proposons d'étudier un système formé de plusieurs diélectriques au sein desquels le champ électrique éprouve des oscillations périodiques simples. La composante ξ du champ total sera de la forme

$$\xi = \xi' \sin 2\pi \frac{t}{\tau} + \xi'' \cos 2\pi \frac{t}{\tau}, \tag{1}$$

ξ', ξ'' étant deux fonctions des seules variables x, y, z; les deux autres composantes, η et ζ, du champ total seront supposées d'une forme analogue, et il en sera de même des fonctions W, Φ, P, Q, R.

Nous aurons

$$\left\{\begin{aligned} \xi' &= -\frac{\partial \Phi'}{\partial x} + \frac{\partial Q'}{\partial z} - \frac{\partial R'}{\partial y}, \\ \eta' &= -\frac{\partial \Phi'}{\partial y} + \frac{\partial R'}{\partial x} - \frac{\partial P'}{\partial z}, \\ \zeta' &= -\frac{\partial \Phi'}{\partial z} + \frac{\partial P'}{\partial y} - \frac{\partial Q'}{\partial z}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Au sein de chaque diélectrique homogène, la fonction Φ' vérifie l'équation aux dérivées partielles

$$\Delta \Phi' + \frac{8\pi^3 a^2 k K}{D \tau^2} \Phi' = 0. \tag{3}$$

Les fonctions P', Q', R' sont liées entre elles par la relation

$$\frac{\partial P'}{\partial x} + \frac{\partial Q'}{\partial y} + \frac{\partial R'}{\partial z} = 0 \tag{4}$$

et vérifient trois équations aux dérivées partielles dont la première est

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial P'}{\partial y} - \frac{\partial Q'}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial R'}{\partial x} - \frac{\partial P'}{\partial z}\right) + \frac{8\pi^3 a^2 \mu K}{\tau^2} P' = 0. \tag{5}$$

Les fonctions ξ'', η'', ζ'', Φ'', P'', Q'', R'' vérifient des équations toutes semblables.

2. Considérons un des diélectriques homogènes qui constituent le système. Soient ϖ son volume et S la surface qui le borne. Aux équa-

tions (3) et (5) joignons les identités

$$(6)\qquad \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Q'}{\partial z}-\frac{\partial R'}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial R'}{\partial x}-\frac{\partial P'}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial P'}{\partial y}-\frac{\partial Q'}{\partial x}\right)=0,$$

$$(7)\qquad \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial \Phi'}{\partial y}-\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial \Phi'}{\partial z}=0,\qquad \ldots.$$

Multiplions l'égalité (3) par $-\mathrm{KD}\Phi' d\varpi$, l'égalité (6) par $\mathrm{K}\Phi' d\varpi$, les égalités (7), respectivement, et les égalités (5), respectivement, par $-\mathrm{KP}' d\varpi$, $-\mathrm{KQ}' d\varpi$, $-\mathrm{KR}' d\varpi$. Pour le volume entier du diélectrique, intégrons chacun des produits obtenus; transformons chacune des huit intégrales à l'aide d'une intégration par parties, et ajoutons tous les résultats. Nous trouverons l'égalité suivante :

$$(8)\qquad \int \mathrm{H}\, d\mathrm{S}+\int \mathrm{J}\, d\varpi-\frac{1}{\tau^2}\int \mathrm{U}\, d\varpi=0,$$

dans laquelle

$$(9)\qquad \mathrm{H}=\mathrm{K}\Phi'\left(4\pi\varepsilon\mathrm{K}\frac{\partial \Phi'}{\partial n}-\xi' a-\eta' b-\zeta' c\right)$$
$$+\mathrm{K}\,\mathrm{P}'(\zeta' b-\eta' c)+\mathrm{K}\,\mathrm{Q}'(\xi' c-\zeta' a)+\mathrm{K}\,\mathrm{R}'(\eta' a-\xi' b),$$

$$(10)\qquad \mathrm{J}=4\pi\varepsilon\mathrm{K}^2\left[\left(\frac{\partial \Phi'}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \Phi'}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \Phi'}{\partial z}\right)^2\right]+\mathrm{K}(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2),$$

$$(11)\qquad \mathrm{U}=8\pi^3 a^2\mathrm{K}^2[k\Phi'^2+\mu(\mathrm{P}'^2+\mathrm{Q}'^2+\mathrm{R}'^2)].$$

Dans l'égalité (9), n est la demi-normale à la surface S, dirigée vers l'intérieur du volume ϖ, et a, b, c sont les cosinus directeurs de cette demi-normale.

3. Nous nous proposons maintenant d'étendre l'égalité (8) à un système formé de plusieurs diélectriques homogènes.

L'égalité (19) de notre Note du 21 février (¹) nous donne

$$(12)\qquad \mathrm{W}'=-4\pi\mathrm{K}\Phi'.$$

Les égalités (8) de notre Note du 20 mars (²) nous donnent

$$(13)\qquad \begin{cases} \mathrm{L}''=-\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{P}', & \mathrm{M}''=-\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{Q}', & \mathrm{N}''=-\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{R}', \\ \mathrm{L}'=\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{P}'', & \mathrm{M}'=\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{Q}'', & \mathrm{N}'=\dfrac{4\pi^2 a\varepsilon\mathrm{K}}{\tau\sqrt{2}}\mathrm{R}'', \end{cases}$$

(¹) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 284.
(²) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 413.

en désignant par

$$(14)\qquad L = L'\sin 2\pi\frac{t}{\tau} + L''\cos 2\pi\frac{t}{\tau}, \qquad \ldots,$$

les trois composantes du champ magnétique. Les égalités (13) nous montrent alors que les deux grandeurs (KP', KQ', KR'), (KP'', KQ'', KR'') ont, sur le plan tangent à la surface S_{12} qui sépare les deux diélectriques 1 et 2, des projections qui varient d'une manière continue à la traversée de la surface S_{12}. On en conclut que chacune des trois quantités

$$(15)\qquad \alpha' = K(Q'c - R'b), \qquad \beta' = K(R'a - P'c), \qquad \gamma' = K(P'b - Q'a)$$

change de signe sans changer de valeur absolue à la traversée de la surface S_{12}; il en est de même des trois quantités analogues α'', β'', γ''.

D'autre part, la projection de (ξ', η', ζ') sur le plan tangent à la surface S_{12} varie d'une manière continue lorsqu'on traverse cette surface. On en conclut sans peine l'égalité

$$(16)\quad \alpha'_1\xi'_1 + \beta'_1\eta'_1 + \gamma'_1\zeta'_1 + \alpha'_2\xi'_2 + \beta'_2\eta'_2 + \gamma'_2\zeta'_2 = (\mathfrak{N}'_1 + \mathfrak{N}'_2)(a_1\alpha'_1 + b_1\beta'_1 + c_1\gamma'_1).$$

Mais, en vertu des égalités (15), la grandeur $(\alpha'_1, \beta'_1, \gamma'_1)$ est perpendiculaire au plan mené par la grandeur (P'_1, Q'_1, R'_1) et par la normale n_1 à la surface S_{12}; on a donc

$$(17)\qquad a_1\alpha'_1 + b_1\beta'_1 + c_1\gamma'_1 = 0.$$

L'égalité (12) nous démontre que $K\Phi'$ varie d'une manière continue à travers la surface de contact de deux diélectriques.

Enfin, l'égalité (7) de notre Note du 20 mars [1] nous apprend qu'en tout point de la surface S_{12} qui sépare deux diélectriques 1 et 2, on a

$$(18)\qquad 4\pi\varepsilon\left(K_1\frac{\partial\Phi'}{\partial n_1} + K_2\frac{\partial\Phi'}{\partial n_2}\right) - a_1\xi'_1 - b_1\eta'_1 - c_1\zeta'_1 - a_2\xi'_2 - b_2\eta'_2 - c_2\zeta'_2$$
$$= 4\pi\varepsilon\left(K_1\frac{\partial\Phi'}{\partial n_1} + K_2\frac{\partial\Phi'}{\partial n_2}\right) - (\mathfrak{N}'_1 + \mathfrak{N}'_2) = 0.$$

Si, dès lors, pour chacun des corps homogènes qui constituent le système, nous écrivons une égalité semblable à l'égalité (8), et si nous ajoutons toutes ces égalités membre à membre, nous verrons disparaître les intégrations relatives aux surfaces qui séparent les uns des autres nos

---

[1] *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 413.

divers diélectriques; il nous restera une égalité de la forme

$$(19) \quad \int H\, d\Sigma + \int J_1\, d\varpi_1 + \int J_2\, d\varpi_2 + \ldots - \frac{1}{\tau^2}\left(\int U_1\, d\varpi_1 + \int U_2\, d\varpi_2 + \ldots\right) = 0,$$

Σ étant la surface qui borne le système.

4. Supposons qu'en tout point de la surface Σ, on se donne la fonction potentielle électrostatique W et les trois composantes L, M, N du champ magnétique; en vertu des égalités (12) et (13), cela revient à se donner W', W'', P', P'', Q', Q'', R', R''. L'oscillation électrique sur le système sera-t-elle déterminée sans ambiguïté? L'égalité (19) nous montre qu'elle le sera, à moins que la période τ ne vérifie l'égalité suivante :

$$(20) \quad \int J_1\, d\varpi_1 + \int J_2\, d\varpi_2 + \ldots - \frac{1}{\tau^2}\left(\int U_1\, d\varpi_1 + \int U_2\, d\varpi_2 + \ldots\right) = 0.$$

Dans cette égalité, figurent des fonctions Φ', P', Q', R' qu'il faut supposer assujetties aux conditions suivantes :

1° En tout point d'un diélectrique homogène, la fonction Φ' vérifie l'équation (3), tandis que les fonctions P', Q', R' vérifient les équations (4) et (5).

2° A la surface de séparation de deux diélectriques, le produit $K\Phi'$ varie d'une manière continue.

3° La grandeur (KP', KQ', KR') se projette, sur le plan tangent à cette surface, suivant une grandeur qui varie d'une manière continue.

4° Le long d'une telle surface, la fonction Φ' et les combinaisons ξ', η', ζ' formées au moyen des dérivées partielles de cette fonction et des fonctions P', Q', R' vérifient la condition (18).

5° Au travers d'une telle surface, la composante tangentielle de la grandeur (ξ', η', ζ') varie d'une manière continue.

6° En tout point de la surface Σ qui borne le système, on a

$$(21) \qquad \Phi' = 0, \qquad P' = 0, \qquad Q' = 0, \qquad R' = 0.$$

Toute valeur de τ qui remplit ces conditions est une *période propre* du système.

Pour démontrer l'existence de ces périodes propres, en nombre illimité, et en assigner la valeur, on peut, à partir de l'égalité (20), appliquer une méthode bien connue dont H. Poincaré a fait, en particulier, un très fréquent usage; les objections qu'on peut dresser contre la rigueur de cette méthode sont aussi très connues.

5. On verrait également sans peine de quelle manière se pourraient définir ici des *fonctions fondamentales* à l'aide desquelles se construiraient des développements en séries, ordonnées suivant les puissances de $\frac{1}{\tau^2}$, aptes à représenter Φ', P', Q', R'; mais il serait sans doute extrêmement difficile de démontrer, d'une manière rigoureuse, l'existence de ces fonctions fondamentales et la convergence de ces séries.

6. Nous venons de considérer les vibrations propres pour lesquelles on a, en tout point de la surface Σ qui borne le système, les quatre égalités

$$\Phi' = 0, \quad P' = 0, \quad Q' = 0, \quad R' = 0. \tag{21}$$

Mais on pourrait aussi considérer des vibrations propres pour lesquelles on aurait, en tout point de la surface Σ, les quatre égalités

$$\Phi' = 0, \quad \xi' = 0, \quad \eta' = 0, \quad \zeta' = 0, \tag{22}$$

ou bien encore des vibrations propres pour lesquelles on aurait, en tout point de la surface Σ,

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n} = 0, \quad \xi' = 0, \quad \eta' = 0, \quad \zeta' = 0. \tag{23}$$

En général, une même période propre ne se rencontre pas, à la fois, dans deux de ces trois catégories; lors même qu'elle s'y rencontrerait, elle ne correspondrait pas, en général, dans ces deux catégories, à une même vibration propre. En effet, aucun des trois groupes d'égalités (21), (22), (23) n'est, en général, conséquence d'aucun des trois autres.

M. **Gaston Bonnier** fait hommage à l'Académie d'une Notice, dont il est l'auteur, sur *La vie et les travaux de Jean Daniel*, lieutenant d'artillerie, tombé au champ d'honneur en Champagne, le 24 septembre 1915, quelques jours après avoir donné le bon à tirer d'un très important Mémoire sur la structure du bois chez les Dicotylédones, arbres et plantes. Ce Mémoire devait constituer une Thèse de doctorat ès sciences que l'auteur aurait soutenue en Sorbonne à sa prochaine permission. Indépendamment de ce travail anatomique considérable, illustré de 120 figures dessinées par l'auteur et de 56 planches hors texte, Jean Daniel avait publié diverses recherches sur la Géographie botanique, sur les Champignons et sur l'hérédité du curieux phénomène des xénies. C'est un travailleur de

grand avenir qui vient d'être enlevé à la Science par la terrible catastrophe qui s'abat sur l'humanité presque tout entière. Le Mémoire de Jean Daniel a été examiné par les Professeurs de la Faculté des Sciences qui avaient été désignés pour sa thèse, et les membres du jury, à l'unanimité, en ont apprécié l'intérêt et l'importance, déclarant que cette thèse aurait obtenu la plus haute mention pouvant être décernée par la Faculté. Ce fut là le premier exemple d'une thèse posthume en Sorbonne.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les congruences* C *dont l'une des surfaces focales est une quadrique*. Note de **M. C. Guichard**.

Je vais d'abord indiquer des problèmes équivalents au problème posé. Soit Δ une droite, tangente au point Q à une quadrique (Q); si cette droite Δ décrit une congruence C, cette droite est l'axe d'un cercle Γ qui décrit un système de Ribaucour, c'est-à-dire que les cercles Γ sont normaux à une infinité de surfaces. Le plan du cercle Γ enveloppe une surface (S), soit Γ le point de contact. Le réseau (P) est un réseau C; la surface S est applicable sur une surface (S_1), le réseau (P) correspondant à un réseau (P_1) de S_1. On sait que si l'on fait rouler (S_1) sur (S), la droite Δ est la position que vient occuper la perpendiculaire Δ_1 menée d'un point fixe au plan tangent à (S_1) en P_1. On est donc ramené au problème suivant :

Trouver deux surfaces applicables (S) et (S_1) *telles que, si* P *et* P_1 *sont deux points correspondants de ces surfaces;* Δ_1 *la perpendiculaire menée d'un point fixe au plan tangent de* (S_1) *en* P_1; Δ *la position que vient occuper* Δ_1 *quand on fait rouler* (S_1) *sur* (S), *toutes les droites* Δ *soient tangentes à une quadrique fixe.*

Soit maintenant (M) un réseau O harmonique à Δ; la droite MQ est une tangente de ce réseau, je supposerai que MQ est la première tangente; cette droite MQ décrit une congruence qui découpe sur la quadrique un réseau (Q); réciproquement si la première tangente d'un réseau O découpe sur la quadrique un réseau (Q), la seconde tangente du réseau (Q) est harmonique à un réseau O et par conséquent décrit une congruence C. On est donc ramené au problème suivant :

Trouver une surface (M) *telle que les tangentes aux lignes de courbure d'une série découpent sur la quadrique un réseau.*

Ribaucour a démontré que si, à l'entrée, les droites d'une congruence découpent un réseau sur une quadrique, il en est de même à la sortie. Cette remarque donne une transformation du problème, transformation sur laquelle je n'insiste pas, car elle fait partie des transformations déduites de la théorie générale des réseaux O associés.

Je vais montrer comment on peut déterminer ces surfaces (M) : soient

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

le déterminant orthogonal qui correspond à la surface (M); a, b, m, n les rotations de ce déterminant. La première tangente du réseau (M) a pour cosinus directeurs β_1, β_2, β_3. Cette droite MQ décrit une congruence qui, en général, est 4O, puisqu'elle est conjuguée au réseau (Q) qui est 5O. Il existe donc quatre fonctions ξ_1, ξ_2, ξ_3, ξ_4 de u et v telles que

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 + \xi_4^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 = 1\,;$$

les fonctions ξ satisfaisant à la même équation de Laplace que les fonctions β, c'est-à-dire à l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 \beta}{\partial u\, \partial v} = \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial u}\frac{\partial \beta}{\partial v} + mn\beta.$$

Il résulte de là que les quantités ξ forment la troisième ligne d'un déterminant O de l'espace à quatre dimensions. Soient

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & \xi_4 \\ \eta_1 & \eta_2 & \eta_3 & \eta_4 \end{vmatrix}$$

ce déterminant: A, B, E, F, M, N ses rotations. Les fonctions ξ sont des solutions de l'équation

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 \xi}{\partial u\, \partial v} = \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial u}\frac{\partial \xi}{\partial v} + MN\xi.$$

Pour que l'équation (2) soit identique à l'équation (1) il faut poser

$$(3) \qquad M = \frac{1}{V} m, \qquad N = V n,$$

V étant une fonction de v seul; on est conduit à représenter les rotations

de Δ_i par

(4) $$A = a_1, \quad F = a_2, \quad B = b_1 V, \quad F = b_2 V.$$

Les fonctions a et b satisfont alors aux équations

(5) $$\frac{\partial a_i}{\partial v} = b_i m, \qquad \frac{\partial b_i}{\partial u} = a_i n.$$

De plus, pour que parmi les réseaux conjugués à MQ se trouve un réseau parallèle à ceux qui sont tracés sur une quadrique, il faut qu'il existe deux relations linéaires entre les quantités β et ξ. Nous les écrirons sous la forme

(6) $$\xi_1 = \omega_1 \beta_1, \qquad \xi_2 = \omega_2 \beta_2,$$

ω_1 et ω_2 étant des constantes. Cela posé j'écris

(7) $$X_i = x_i + i y_i$$

et je détermine Y_1, Y_2, Y_3 par les quadratures

(8) $$\frac{\partial Y_i}{\partial u} = (a_1 + i a_2)\beta_i, \qquad \frac{\partial Y_i}{\partial v} = (b_1 + i b_2)\gamma_i$$

et je pose

(9) $$Y_3 + i Y_4 = Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2, \qquad Y_3 - i Y_4 = -1.$$

Les quantités X et Y satisfont à la même équation de Laplace et l'on a

(9) $$\left\{ \begin{array}{l} X_1 = \omega_1 Y_1, \qquad X_2 = \omega_2 Y_2, \\ \Sigma X_i^2 = \Sigma Y_i^2 = 0. \end{array} \right.$$

Je pose

(10) $$\theta = X_3 + i X_4, \qquad y_i = \frac{Y_i}{\theta}, \qquad x'_1 = \frac{X_1}{\theta}, \qquad x'_2 = \frac{X_2}{\theta}.$$

Le point (x'_1, x'_2) décrit un réseau O, associé au point qui a pour coordonnées $(y_1, \ldots, y_5)$; on a évidemment

$$x'_1 = \omega_1 y_1, \qquad x'_2 = \omega_2 y_2.$$

On aura donc les équations

(11) $$\left\{ \begin{array}{l} dy_1^2 + dy_2^2 + dy_3^2 + dy_4^2 + dy_5^2 = h^2\,du^2 + l^2\,dv^2, \\ \omega_1^2\,dy_1^2 + \omega_2^2\,dy_2^2 = h^2\,du^2 + l^2 v^2\,dv^2. \end{array} \right.$$

On en déduit

(12) $$\left\{ \begin{array}{l} dy_3^2 + dy_4^2 + dy_5^2 + \left(1 - \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2}\right) dy_1^2 = h^2\left(1 - \frac{1}{\omega_2^2}\right) du^2 + l^2\left(1 - \frac{v^2}{\omega_2^2}\right) dv^2, \\ dy_3^2 + dy_4^2 + dy_5^2 + \left(1 - \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2}\right) dy_2^2 = h^2\left(1 - \frac{1}{\omega_1^2}\right) du^2 + l^2\left(1 - \frac{v^2}{\omega_1^2}\right) dv^2. \end{array} \right.$$

Ces formules montrent que le point (y_3, y_4, y_5) décrit, dans l'espace ordinaire, un réseau qui est deux fois 2O; on sait que ces systèmes se déduisent facilement des systèmes O, 3O.

Le problème revient à la recherche des systèmes O, 3O *de l'espace ordinaire quand* U *se réduit à une constante.*

J'écris l'équation de la quadrique

$$\frac{x_1^2}{a_1} + \frac{x_2^2}{a_2} + \frac{x_3^2}{a_3} = 1.$$

Faisons la transformation homographique

$$y_1 = \frac{x_1}{\sqrt{a_1}}, \qquad y_2 = \frac{x_2}{\sqrt{a_2}}, \qquad y_3 = \frac{x_3}{\sqrt{a_3}}.$$

La quadrique Q se transforme en une sphère Q_1; le réseau tracé sur cette sphère est un réseau orthogonal. Soient

$$\Delta' = \begin{vmatrix} \alpha'_1 & \alpha'_2 & \alpha'_3 \\ \beta'_1 & \beta'_2 & \beta'_3 \\ \gamma'_1 & \gamma'_2 & \gamma'_3 \end{vmatrix}$$

le déterminant orthogonal correspondant; a', b', m', n' ses rotations. Les cosinus directeurs de la seconde tangente à Q_1 sont γ'_1, γ'_2, γ'_3; les paramètres directeurs de la seconde tangente au réseau Q seront donc

$$\sqrt{a_1}\gamma'_1, \quad \sqrt{a_2}\gamma'_2, \quad \sqrt{a_3}\gamma'_3.$$

Ces paramètres satisfont à l'équation

$$(13) \qquad \frac{\partial^2 \gamma'}{\partial u\, \partial v} = \frac{1}{m^2}\frac{\partial m'}{\partial v}\frac{\partial \gamma'}{\partial u} + m' n' \gamma'.$$

En écrivant que la seconde tangente du réseau Q est une congruence C, on aura

$$a_1 \gamma_1'^2 + a_2 \gamma_3'^2 + a_3 \gamma_3'^2 = m'^2 \mathrm{U}^2 + \mathrm{V}^2.$$

Par un choix convenable de la variable u, on peut réduire U à l'unité. On a donc

$$(14) \qquad a_1 \gamma_1'^2 + a_2 \gamma_2'^2 + a_3 \gamma_3'^2 = m'^2 + \mathrm{V}^2,$$

d'où

$$(15) \qquad (a_1 + \lambda)\gamma_1'^2 + (a_2 + \lambda)\gamma_2'^2 + (a_3 + \lambda)\gamma_3'^2 = m'^2 + \mathrm{V}^2 + \lambda,$$

ce qui montre que

$$\sqrt{a_1+\lambda}\,\gamma'_1, \quad \sqrt{a_2+\lambda}\,\gamma'_2, \quad \sqrt{a_3+\lambda}\,\gamma'_3$$

sont les paramètres directeurs d'une congruence C. Il en résulte que le point $Q_2(z_1, z_2, z_3)$ où

$$(16) \qquad z_1 = \sqrt{\frac{a_1+\lambda}{a_1}}\,x_1, \qquad z_2 = \sqrt{\frac{a_2+\lambda}{a_2}}\,x_2, \qquad z_3 = \sqrt{\frac{a_3+\lambda}{a_3}}\,x_3$$

décrit un réseau, dont la seconde tangente décrit une congruence C; le point Q_2 est situé sur la quadrique

$$\frac{z_1^2}{a_1+\lambda} + \frac{z_2^2}{a_2+\lambda} + \frac{z_3^2}{a_3+\lambda} = 1.$$

A chaque solution du problème pour la quadrique Q *on fait correspondre une solution pour une quadrique homofocale à l'aide de la transformation homographique* (16).

La transformation homographique qui transforme Q en une sphère Q_1, transforme M en un réseau (M_1); ce réseau M_1 est parallèle à un réseau de la quadrique Γ

$$a_1 X_1^2 + a_2 X_2^2 + a_3 X_3^2 = 1.$$

Il en résulte que, parmi les surfaces qui admettent le réseau Q_1 comme représentation de leurs lignes de courbure, il en existe une (N), telle que la droite D menée par N, parallèlement à $M_1 Q_1$, soit tangente à la quadrique Γ. La congruence (D) est évidemment 2O; donc :

La recherche des congruences C *dont une surface focale est la quadrique*

$$\frac{x_1^2}{a_1} + \frac{x_2^2}{a_2} + \frac{x_3^2}{a_3} = 1$$

est équivalente à la recherche des congruences 2O *dont une surface focale est la quadrique*

$$a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_3^2 = 1.$$

J'indiquerai une propriété de ces surfaces (N); soit P le second centre de courbure de N :

On peut d'une infinité de manières, par une transformation homographique qui conserve le plan de l'infini, transformer le réseau (P) *en un réseau* C. *Cette propriété est une propriété caractéristique des réseaux de centre de courbure parallèle à* (P).

Solutions particulières. — Le problème posé est du troisième ordre; on en connaît beaucoup de solutions particulières, je citerai les deux suivantes:

1° Si V se réduit à une constante, le problème est du deuxième ordre; on est ramené à la recherche des surfaces à courbure totale constante.

2° Les réseaux qui contiennent une série de géodésiques d'une quadrique donnent une solution particulière des systèmes O, 3O considérés dans cette Note; on aura ainsi des solutions du problème posé qui dépendent d'une équation du premier ordre.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. *Mosso*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 30,

M. Bergonié	obtient	16	suffrages
M. Grasset	»	7	»
M. Morat	»	6	»
M. Ch. Nicolle	»	1	suffrage

M. **Bergonié**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Bureau central de l'Association géodésique internationale. *Rapport sur les travaux du Bureau central de l'Association géodésique internationale en 1915 et programme des travaux pour l'exercice de 1916.*

2° *Influence du mode de vie sur la structure secondaire des Dicotylédones. Croissance et âge des plantes*, par Jean Daniel. (Présenté par M. G. Bonnier.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation intégrale de seconde espèce admettant les fonctions hypersphériques comme solutions fondamentales.* Note [1] de M. J. **Kampé de Fériet**, présentée par M. Appell.

Soit, dans un espace à $(n+2)$ dimensions où les coordonnées sont $z_1, \ldots, z_{n+2}$, l'hypersphère S

$$z_1^2 + \ldots + z_{n+2}^2 = 1;$$

la position d'un point M de S est donnée par les coordonnées $(x_1, \ldots, x_n, \varphi)$ ainsi définies [2] :

$$z_1 = x_1; \quad \ldots, \quad z_n = x_n; \quad z_{n+1} = \sqrt{X_n}\cos\varphi; \quad z_{n+2} = \sqrt{X_n}\sin\varphi$$
$$(X_n = 1 - x_1^2 - \ldots - x_n^2 \geqq 0;\ 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi).$$

Une fonction hypersphérique $U(M) = U(x_1, \ldots, x_n, \varphi)$ est la valeur que prend en M un polynome homogène de degré μ, $\Pi_\mu(z_1, \ldots, z_{n+2})$, vérifiant l'équation de Laplace, $\Delta^2 \Pi_\mu = 0$. C'est une solution, régulière sur S, de l'équation

$$\mathcal{L}(U) + \mu(\mu+n)U = 0, \tag{1}$$

où $\mathcal{L}(U)$ désigne le paramètre différentiel du deuxième ordre [3]

$$\mathcal{L}(U) \equiv \frac{1}{X_n}\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} + \sum_{k=1}^{k=n} \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\frac{\partial U}{\partial x_k} - x_k\left(x_1 \frac{\partial U}{\partial x_1} + \ldots + x_n \frac{\partial U}{\partial x_n}\right)\right].$$

Le point $M(x_1, \ldots, x_n, \varphi)$ étant considéré comme mobile, prenons sur S un point fixe $P(y_1, \ldots, y_n, \psi)$ et désignons par γ l'angle $\widehat{MOP}$,

$$\cos\gamma = x_1 y_1 + \ldots + x_n y_n + \sqrt{X_n}\sqrt{Y_n}\cos(\varphi - \psi)$$
$$(\text{où } Y_n = 1 - y_1^2 - \ldots - y_n^2 \geqq 0).$$

Soit $(\mathcal{A})$ le domaine de S pour lequel $\gamma > \gamma_0$; la relation $\gamma = \gamma_0$ définit une multiplicité $(\mathcal{B})$ à n dimensions qui limite le domaine $(\mathcal{A})$.

Les fonctions U et V étant régulières dans $(\mathcal{A})$ ainsi que leurs dérivées

---

[1] Séance du 8 mai 1916.

[2] Voir ma Thèse, *Sur les fonctions hypersphériques*, Paris, 1915, p. 9 et suiv.

[3] E. Beltrami, *Sulla teorica generale dei parametri differenziali* (*Memorie della Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna*, 2e série, t. 8, p. 571).

jusqu'au deuxième ordre inclusivement, on a (1)

$$(2) \qquad \int_{(\mathcal{A})}^{n+1} [\mathrm{U}\mathcal{L}(\mathrm{V}) - \mathrm{V}\mathcal{L}(\mathrm{U})]\, d\sigma_{n+1} = \int_{(\mathcal{B})}^{n} \left[\mathrm{V}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \gamma_0} - \mathrm{U}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \gamma_0}\right] \sin^n \gamma_0\, d\omega_n,$$

$d\sigma_{n+1}$ désignant l'élément d'aire de S et $\sin^n \gamma_0\, d\omega_n$ celui de $(\mathcal{B})$.

Prenons pour U une fonction hypersphérique et pour V une fonction dépendant de l'angle γ seulement et telle que

$$(3) \qquad \mathcal{L}(\mathrm{V}_n) \equiv \frac{1}{\sin^n \gamma} \frac{d}{d\gamma}\left(\sin^n \gamma \frac{d\mathrm{V}_n}{d\gamma}\right) = 1,$$

V_n étant régulière, sauf pour $\gamma = 0$ où

$$|\sin^n \gamma\, \mathrm{V}_n|_{\gamma=0} = 0, \qquad -\left|\sin^n \gamma \frac{d\mathrm{V}_n}{d\gamma}\right|_{\gamma=0} = \sqrt{\pi}\frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}.$$

Si, dans la formule (2), nous faisons tendre γ_0 vers zéro, le domaine $(\mathcal{A})$ tend vers l'hypersphère S tout entière; or

$$\int_{(\mathrm{S})}^{n+1} \mathrm{U}\mathcal{L}(\mathrm{V}_n)\, d\sigma_{n+1} = 0$$

et

$$-\int_{(\mathrm{S})}^{n+1} \mathrm{V}_n \mathcal{L}(\mathrm{U})\, d\sigma_{n+1} = \mu(\mu+n)\int_{(\mathrm{S})}^{n+1} \mathrm{V}_n \mathrm{U}\, d\sigma_{n+1}.$$

Donc à la limite

$$(4) \qquad 2\frac{\pi^{\frac{n}{2}+1}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}\mathrm{U}(\mathrm{P}) = \mu(\mu+n)\int_{(\mathrm{S})}^{n+1} \mathrm{V}_n \mathrm{U}(\mathrm{M})\, d\sigma_{n+1}.$$

La fonction U apparaît ainsi comme une solution fondamentale, relative à la valeur caractéristique $\mu(\mu+n)$, de l'équation intégrale de deuxième espèce, étendue à l'hypersphère S, ayant pour noyau

$$\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)\pi^{-\left(\frac{n}{2}+1\right)}\mathrm{V}_n.$$

Ce noyau, symétrique en $(x_1, \ldots, x_n, \varphi)$ et $(y_1, \ldots, y_n, \psi)$, s'obtient

(1) E. Beltrami, *loc. cit.*, p. 581.

facilement en posant $\cos^2 \frac{\gamma}{2} = \xi$; l'équation (3) devient

$$\xi^{\frac{1-n}{2}} (1-\xi)^{\frac{1-n}{2}} \frac{d}{d\xi}\left[\xi^{\frac{n+1}{2}} (1-\xi)^{\frac{n+1}{2}} \frac{dV_n}{d\xi}\right] = 1,$$

qui admet la solution régulière, sauf pour $\xi = 1$,

$$n V_n(\xi) = \int_0^1 \frac{1}{v}[(1-\xi v)^{-n} - 1](1-v)^{\frac{n-1}{2}} dv,$$

ou sous la forme d'une somme de n fonctions hypergéométriques

$$\frac{n(n+1)}{2} V_n(\xi) = \xi \sum_{k=1}^{k=n} F\left(k, 1, \frac{n+3}{2}, \right).$$

Par exemple (¹), pour $n = 1$,

$$V_1(\xi) = \xi F(1, 1, 2, \xi) = \text{Log} \frac{1}{\sin^2 \frac{\gamma}{2}};$$

pour $n = 2$,

$$3 V_2(\xi) = \xi F\left(1, 1, \frac{5}{2}, \xi\right) + \xi F\left(2, 1, \frac{5}{2}, \xi\right)$$
$$= \frac{3}{2}[1 + (\pi - \gamma) \cot\gamma].$$

D'une façon générale V_n s'exprime en fonction de γ et des lignes trigonométriques de γ sous deux formes différentes selon la parité de n.

(¹) Dans ce cas, qui est celui des fonctions sphériques ordinaires, le noyau V_1 était connu. — Conf. D. Hilbert, *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen* (*Göttinger Nachrichten*, 1904, p. 242).

ASTRONOMIE. — *Observations des comètes 1915 a (Mellish) et 1915 e (Taylor), faites à l'Observatoire d'Athènes, avec l'équatorial Doridis (Gautier $0^{m},40$).* Note de M. **D. Eginitis**, présentée par M. Bigourdan.

Comète 1915 a (Mellish).

Dates. 1915.	Temps moyen d'Athènes.	Δα.	Δδ.	Nombre de comp.	α apparente.	Log. fact. parall.	δ apparente.	Log. fact. parall.	★.
	h m s	m s	′ ″		h m s		° ′ ″		
Déc. 27.......	10.28.40	—2.42,26	—3.49,9	8: 8	3.31.55,12	$\bar{1}$,193	+ 8.56.14,7	$0,604_n$	1
» 28.......	10. 0. 7	—3.54,19	—7.33,5	7: 7	3.31. 5,14	$\bar{1}$,039	+ 9.11.32,6	$0,627_n$	2
» 29.......	10. 6.12	—1.57,62	+4.27,7	10:10	3.30.16,85	$\bar{1}$,120	+ 9.27. 3,2	$0,627_n$	3
» 30.......	10.31.52	—3.52,33	—2.56,3	8: 8	3.29.29,55	$\bar{1}$,280	+ 9.42.39,4	$0,627_n$	4

Comète 1915 e (Taylor).

Dates. 1916.	Temps moyen d'Athènes.	Δα.	Δδ.	Nombre de comp.	α apparente.	Log. fact. parall.	δ apparente.	Log. fact. parall.	★.
Fév. 1.......	11. 1.57	+1.43,28	+3.52,2	10:10	5.17.23,50	$\bar{1}$,473	+20.40.57,4	$0,487_n$	5

Positions des étoiles de comparaison.

★.	Gr.	α moyenne 1915,0.	Réduction au jour.	δ moyenne 1915,0.	Réduction au jour.	Autorités.
		h m s	s	° ′ ″	″	
1.......	8,3	3.34.32,32	+ 5,06	+ 8.52. 4,3	—20,5	A.G. Leipzig, 1338
2.......	8,8	3.34.54,27	+ 5,06	+ 9. 3.38,6	—20,5	A.G. Leipzig, 1341
3.......	8,7	3.32. 9,41	+ 5,06	+ 9.31.10,4	—20,5	A.G. Leipzig, 1327
4.......	8,4	3.33.17,82	+ 5,06	+ 9.39.22,4	—20,7	A.G. Leipzig, 1333
		1916,0.		1916,0.		
5.......	8,0	5.15.38,00	+ 2,22	+20.44.42,3	— 7,3	A.G. Berlin B, 1714

Remarques. — 1° *Comète de Mellish.* — 1915 : Déc. 25. — La comète a l'aspect d'une nébulosité très faible; on ne distingue point de noyau. Lune de 20 jours.

Déc. 27. — Même aspect, avec un éclat un peu plus vif que celui du 25 décembre.

Déc. 28. — La comète est très faible; de temps en temps on distingue à peine un petit noyau.

Déc. 29. — Même aspect. Ciel pas très pur.

Déc. 30. — La comète a un éclat plus vif au commencement qu'à la fin de l'observation. Le noyau a paru d'abord comme une étoile de 10e grandeur, entourée d'une nébulosité très faible, à bords mal définis; ensuite on ne distinguait qu'une condensation vers le centre de la nébulosité.

Déc. 31. — La comète est plus faible que la veille; on ne distingue qu'une faible condensation autour du centre de la nébulosité.

1916 : Janv. 28. — La comète ne se distingue que par intervalles. Ciel pur.

Févr. 1er. — La comète est à peine visible; elle a l'aspect d'une nébulosité extrêmement faible.

2° *Comète de Taylor*. — Févr. 1er. — La comète est de 11e grandeur; on distingue un petit noyau excentrique; la nébulosité, à bords mal définis, a une forme presque circulaire, avec une faible condensation autour du noyau.

Févr. 2. — La comète paraît plus faible que la veille. Le noyau ne se voit que de temps à autre; il est entouré d'une nébulosité dont les dimensions paraissent diminuées. Les nuages ont interrompu l'observation.

Mars 23. — La comète ne se voit qu'avec difficulté de temps en temps; le noyau a l'aspect d'une étoile de grandeur 12-12,5.

Mars 24. — Même aspect; on ne distingue plus le noyau.

Ces observations ont été faites à l'aide de MM. Plakidis et Zaglakidis.

MÉCANIQUE. — *Sur une machine à sténographier pour aveugles.* Note de M. **Pierre Villey**, présentée par M. Émile Picard.

Le système d'écriture Braille, employé par les aveugles et constitué de signes formés au maximum de six points saillants, ne semble pas à première vue se prêter à l'établissement d'une sténographie pratique. On a pu, avec des machines à six poinçons actionnés par autant de touches correspondantes, et imprimant des points sur une bande courante afin d'éviter la perte de temps que représente la mise à la ligne, accélérer notablement l'écriture : chaque lettre est obtenue par une seule frappe du clavier au lieu de nécessiter un nombre de coups de poinçon qui varie de un à six pour les divers signes alphabétiques dans l'écriture à la main. La vitesse ainsi réalisée est à peine celle de l'écriture ordinaire des voyants.

Pour réaliser une véritable sténographie, il faut adopter des signes syllabiques, et, comme conséquences, multiplier le nombre des poinçons de la machine, et les distribuer en trois groupes correspondant aux trois parties d'une syllabe : consonnes initiales, voyelles, consonnes finales. Il est à propos d'accentuer encore cette multiplication au delà des besoins de la notation de la syllabe, afin de représenter les sons par des signes formés d'aussi peu de points que possible, et d'éviter ainsi les frappes complexes qui ralentissent l'écriture.

Or, l'expérience de la lecture tactile amène à deux remarques importantes : d'une part le champ de tactilité pratique du doigt ne dépasse pas de beaucoup les dimensions du rectangle à six points qui constitue le signe générateur de Braille; d'autre part, le doigt apprécie très mal la valeur de points isolés et ne juge facilement que les rapports géométriques entre plusieurs reliefs assez rapprochés pour être perçus simultanément.

Cette opposition entre les desiderata de l'écriture et de la lecture peut être très simplement levée par l'adjonction d'un repère en relief, automatiquement imprimé par la machine elle-même dans chaque signe syllabique. L'espace à explorer se trouve par là subdivisé pour le doigt, et la valeur de chaque point est déterminée par sa position par rapport au repère fixe.

Ces principes admis, le nombre des poinçons et leur disposition doivent être discutés soigneusement, tant au point de vue phonétique qu'au point de vue mécanique, et soumis à une expérimentation méthodique, en vue de l'adoption définitive de la combinaison la plus avantageuse.

Dans une brochure publiée à ce sujet en avril 1914 pour être soumise à la Conférence Valentin Haüy, et où je posais les principes de cette méthode sténographique, j'ai, par exemple, étudié en détail des combinaisons comportant 16 et 12 poinçons. Au cours de l'exécution d'une machine mise en construction au mois de mai 1914, j'ai été amené à tenter d'abord un dispositif à 20 poinçons : ce dispositif, avec un clavier qui reste d'un maniement extrêmement facile comme le prouve la pratique des machines à sténographier pour les voyants, permet de réduire au minimum le nombre des frappes, et dans chaque frappe le nombre des points. Ainsi, pour écrire la phrase « C'est un métier que de faire un Livre », il ne faut que 20 points en 9 frappes.

J'ai, d'autre part, remplacé le repère unique par deux repères : les points représentant les consonnes initiales viennent se placer autour du premier; les voyelles et les consonnes finales auprès du second. Ces deux parties de la syllabe, imprimées d'une même frappe, s'inscrivent sur la bande à quelque distance l'une de l'autre et sur deux lignes superposées de manière que la bande ne s'allonge pas outre mesure et pour que les deux index puissent concourir simultanément à la lecture.

La réalisation de cette machine a été beaucoup retardée par les événements mêmes qui ne la mettent hélas! que trop à l'ordre du jour. Je compte qu'elle va être très prochainement terminée et soumise à l'expérience. D'autre part le lieutenant Muller vient de réaliser une machine à dix poinçons, très bien conçue au double point de vue mécanique et phonétique. Aussi l'expérimentation va pouvoir se faire dans de bonnes conditions. D'ores et déjà une longue pratique de cette sténographie (système à 12 points), dont je fais usage au poinçon depuis deux ans à l'aide d'un appareil spécialement construit à cet effet, garantit les meilleurs résultats.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conséquences de l'assimilation des dissolutions réversibles aux vapeurs saturées.* Note [1] de M. **Alb. Colson.**

Une solubilité est réversible quand un corps dissous à saturation entre les températures T_0 et T_1 se dépose identiquement et sous le même état physique dès que la température revient de T_1 à T_0. Cette condition est indispensable, je l'ai dit [2], pour que la thermodynamique régisse les phénomènes de solubilité, et pour que l'assimilation des dissolutions saturées aux vapeurs saturées, invoquée par Van't Hoff, fournisse un fil conducteur précieux et solide, quand elle est rigoureusement faite. Cette réserve exige l'application intégrale des principes de l'énergétique qui, pour les vapeurs saturées, aboutit à l'équation de Clapeyron

$$L\,dT = AT(V - U)\,dp.$$

En outre, au lieu de supposer $U = 0$, ce qui supprime le caractère rationnel de cette égalité, comme je l'ai dit (*loc. cit.*, p. 122), puis d'aggraver cette faute en appliquant ensuite à cette formule tronquée la loi des gaz $PV = RT$, alors qu'il s'agit de vapeurs saturées régies par une tout autre loi, il faut simplement adapter les termes de la formule de Clapeyron aux phénomènes dont on admet l'assimilation. Dans ces conditions le travail $(V - U)\,dp$, réalisable dans une machine de Carnot, s'applique à l'expansion $V - U$ du solide dans le solvant effectuée à température constante T, la pression extérieure p étant égale à la pression osmotique de la solution saturée à T, et la chaleur d'expansion moléculaire L étant la chaleur moléculaire de saturation sous cette pression p. Telle est l'harmonie des termes indispensable pour que la formule de Clapeyron, expression des principes de l'énergétique, s'adapte aux dissolutions.

Remarque. — La substitution de la chaleur d'équilibre ρ à la chaleur de saturation L exigerait que l'expansion correspondante du solide dans une solution presque saturée, se fît, non plus sous la pression osmotique p, mais sous la différence $p - p_0$ de deux pressions osmotiques voisines correspondant respectivement au passage d'une solution presque saturée à l'état de saturation; mais revenons au parallélisme direct entre les vapeurs saturées et les dissolutions saturées.

---

(1) Séance du 8 mai 1916.

(2) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 122.

Conséquences. — 1° Dans l'équation de Clapeyron dont les facteurs viennent d'être définis, introduisons le volume V_1 du liquide capable de dissoudre une molécule de sel à saturation. La formule des dissolutions réversibles prendra la forme

$$L\,dT = AT[(V - V_1 - U) + V_1]\,dp,$$

dans laquelle $(V - V_1 - U)$ représente la contraction de volume ε résultant du changement d'état : volume liquide final — volume initial du liquide et du sel. Outre que la mise en évidence de cette contraction fait entrevoir une continuité insoupçonnée entre la fusion et la dissolution, la formule montre immédiatement pourquoi, à l'inverse des phénomènes de fusion où ε règle le sens du changement d'état par la compression, comme l'a démontré J. Thomson, il importe peu aux phénomènes de dissolution que ε soit positif ou négatif. C'est que la grandeur de ε est négligeable par rapport au volume V_1 du dissolvant, à ce point que l'allure de la quantité L est la même pour AzH^4Cl où ε est positif que pour les autres sels, où ε est négatif, comme je l'ai montré (*Comptes rendus*, t. 161, 1915, p. 458).

2° *Décalage des zéros.* — D'une part, pour Van 't Hoff (*Chim. phys.*, t. 1, p. 31) et pour tout le monde, le volume V_1 nécessaire pour dissoudre une molécule solide est inversement proportionnel à la concentration C; d'autre part, p étant la pression osmotique, $\frac{dp}{dT}$ est assimilé à $\frac{dC}{dT}$ par Chwolson [*Traité de Physique* (Traduction Cosserat), t. 3, p. 939]. Cette assimilation, légitime pour les non-électrolytes, donne à l'équation des dissolutions réversibles non dissociées les formes successives :

$$L\,dT = AT(V_1 + \varepsilon)\,dp = KT\left(\frac{1}{C} + \varepsilon\right)dC.$$

Négligeant ε et supposant L constant, on en tirerait $C = C_0\,T^{\frac{L}{K}}$.

Généralement L n'est pas constant et dp n'est point assimilable à dC, et l'on doit s'en tenir à l'équation différentielle primitive. Celle-ci indique que si L s'annule à une température $T + dT$, l'accroissement dp s'annule aussi. Mais p est une fonction de deux variables : concentration et température; de sorte que, dp étant la somme de deux termes $\frac{\partial p}{\partial C}\,dC + \frac{\partial p}{\partial T}\,dT$, quand dp est nul, dC ne l'est pas.

Pour bien me faire comprendre de tous les chimistes, je rappellerai

qu'à une température fixe T, la concentration C (ou la solubilité S) est absolument déterminée par le nombre n des molécules chimiques dissoutes dans 1^l d'eau (Van't Hoff, *loc. cit.*); tandis que la pression osmotique p dépend à la fois de molécules et d'autres particules (les ions d'Arrhénius) dont la somme est $i + n$, la fraction i variant avec la température sans rester proportionnelle à n. D'où il résulte que, pour un même accroissement dT de la température, $dC = dn$; tandis que dp est égal à $di + dn$. Par conséquent, quand L et dp sont nuls, le maximum de concentration déterminé par $dC = o$ n'est pas atteint, puisque entre dC et dp, il existe une différence réelle di.

L'analyse précédente a sur un résultat de calcul l'avantage de montrer que le décalage des zéros ($dC = o$ et $L = o$) tient à la différence des deux fonctions C et p de la température dont les courbes représentatives ne peuvent être amenées à coïncider. Cette analyse s'étend au remplacement de la chaleur de saturation L par la chaleur d'équilibre ρ. Il est évident qu'un décalage entre $\rho = o$ et $dC = o$ résulte nécessairement de ce que C, représentant alors la solubilité dans une solution presque saturée, est fonction de n, tandis que la différence $p - p_0$ qui, d'après la remarque ci-dessus, correspond à C, est une fonction de $n + i$ différant de la première. D'où résulte la vérification suivante qui sanctionne les conclusions de mes Notes antérieures :

Vérification. — Le gypse fournit un des rares exemples d'un véritable maximum de solubilité : entre 0° et 99°; il se dépose à l'état de gypse de toutes ses dissolutions (Marignac), à l'encontre du sulfate de soude hydraté qui, perdant son eau au-dessus de 33° (Gay-Lussac), ne conserve pas son état initial. De plus, la solubilité du gypse ne dépassant guère 2^g par litre, sa chaleur d'équilibre ρ correspond à une pression p voisine de la pression ordinaire, sous laquelle les nombres suivants, observés par Berthelot en partant de solutions sursaturées, montrent que ρ s'annule à 23° (*Méc. chim.*, t. I, p. 131):

$$-\rho = +360^{cal} \text{ à } 14°; \qquad 0^{cal} \text{ à } 23°; \qquad -240^{cal} \text{ à } 31°.$$

Au contraire, le maximum de solubilité correspondant à $dC = o$, se trouve au-dessus de 32°; car, d'après les expériences de Marignac (*Ann. Chim. et Phys.*, t. I, 1874, p. 274), 1^g de gypse se dissout sous la pression ordinaire :

A la température de........	0°	24°	32°	38°	41°	53°	86°
Dans un volume d'eau de...	525^{cm^3}	479^{cm^3}	470^{cm^3}	466^{cm^3}	468^{cm^3}	474^{cm^3}	528^{cm^3}

Observés par de tels Maîtres en dehors de toute préoccupation théorique, ces nombres, qui ne comportent certes pas une erreur de 10° dans un intervalle de 14° à 31°, apportent à mes affirmations un appui solide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expression complète de la chaleur de dissolution réversible dans un liquide volatil.* Note de M. C. Raveau.

Soit, sous la pression P, une solution saturée formée par l'union de la masse 1 d'un liquide volatil avec la masse s d'un solide (pris sous l'état où il est en équilibre réversible avec la solution). Décrivons le cycle fermé suivant, isotherme et réversible :

1° Séparons le liquide en deux portions. De l'une d'elles extrayons, en utilisant l'influence de la pression sur la solubilité, une masse ds de sel et faisons-la passer dans la seconde (qui se trouvera sursaturée) ;

2° Abaissons la pression extérieure jusqu'à f, tension de vapeur du dissolvant pour la concentration s;

3° Par vaporisation et condensation faisons passer, de la première portion à la seconde, la masse $\frac{ds}{s}$ de dissolvant, de façon à revenir de part et d'autre au titre initial;

4° Revenons à la pression initiale P.

Appelons :

V, v le volume spécifique de la vapeur du dissolvant et celui du dissolvant dans la dissolution, sous la pression f, la concentration étant s;

Φ, φ_0 le volume spécifique du solide en équilibre avec la dissolution et celui du même corps dans la dissolution, sous la pression P, la concentration étant s;

φ le volume du solide dans la dissolution sous une pression quelconque ;

l'application du principe de Carnot fournit la condition

$$\frac{(\Phi-\varphi_0)}{\left(\frac{ds}{dP}\right)_T}+\frac{1}{s}(V-v)\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_T+\int_P^f\frac{\partial\varphi}{\partial s}\,dp=0,$$

qui devient, quand on introduit, par l'intermédiaire de la formule de Clapeyron, la chaleur de dissolution réversible L :

$$\frac{L}{ET}=\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P\left[\frac{1}{s}(V-v)\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_T+\int_P^f\frac{\partial\varphi}{\partial s}\,dp\right].$$

En réduisant le second membre à son premier terme, on néglige uniquement *la contraction qui accompagne le mélange de deux solutions voisines de la saturation.* La formule ainsi simplifiée reste rigoureusement exacte sous la pression d'équilibre simultané des trois phases solide, liquide et gazeuse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation des bases pyridiques à partir des albuminoïdes.* Note [1] de M. L.-C. MAILLARD, transmise par M. Armand Gautier.

Dans une Note récente, MM. Amé Pictet et Tsan Quo Chou [2] relatent la formation de bases pyridiques et isoquinoléiques par condensation de l'aldéhyde formique naissant avec les produits d'hydrolyse acide de la caséine. Cette expérience m'intéresse d'autant plus qu'elle corrobore l'une des conclusions auxquelles je suis arrivé il y a quelques années.

J'ai montré [3] que les acides aminés (produits d'hydrolyse des albuminoïdes) se condensent, avec une extrême facilité, avec la fonction aldéhydique des sucres, et que les produits de condensation (matières humiques) fournissent abondamment des *bases pyridiques* lorsqu'on les soumet à la pyrogénation. Les circonstances qui m'ont fait abandonner, depuis vingt et un mois, le travail scientifique, et qui m'empêcheront, longtemps peut-être, de retrouver mes notes de laboratoire antérieures à la guerre, ne me permettent pas de donner, comme MM. Amé Pictet et Tsan Quo Chou, les caractères individuels des bases distillées. Mais on voit que l'expérience de ces deux savants est exactement parallèle aux miennes, sauf qu'ils remplacent mes aldéhydes-alcools par le simple méthanal et mes amino-acides individuels par le mélange global des produits d'hydrolyse.

Les conclusions de MM. Amé Pictet et Tsan Quo Chou sont conformes aux miennes, et c'est sans doute fortuitement qu'ils ont omis de le signaler. Je suis d'ailleurs bien convaincu que l'ensemble de mes travaux sur la condensation des sucres avec les molécules aminées n'a pu encore parvenir à la connaissance de M. Amé Pictet, si j'en juge par une intéressante con-

---

(1) Séance du 8 mai 1916.

(2) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 127.

(3) L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques.* Paris, Masson, 1913. — *Origine des bases cycliques du goudron de houille* (*Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 850).

férence faite par lui en 1915 sur la structure moléculaire et la vie (¹). On y trouve une allusion aux matières humiques, envisagées comme produits d'oxydation incomplète de la cellulose : or cette conception est en harmonie avec l'état ancien de nos connaissances, mais elle ne peut plus être maintenue depuis que j'ai démontré que l'oxydation n'intervient en aucune façon dans la genèse des matières humiques, que l'azote est *indispensable* à leur formation et qu'elles se constituent précisément par union de la fonction azotée avec la fonction aldéhydique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide diphénylpyruvique.* Note de Mlle **R. Hemmerlé**, présentée par M. Moureu.

Bien que l'acide phénylpyruvique libre et cristallisé doive être représenté par la formule énolique

$$C^6H^5-CH=COH-CO^2H,$$

comme nous l'avons démontré avec M. J. Bougault [2], il se transforme sous des influences très faibles en acide α-cétonique et réagit souvent sous cette forme.

J'ai recherché si, comme la plupart des acides α-cétoniques, il pouvait se combiner à lui-même, par aldolisation, pour donner un acide diphénylpyruvique,

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2-COH-CO^2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad C^6H^5-CH-CO-CO^2H. \end{array}$$

L'expérience a montré qu'il en était ainsi.

I. Cette condensation peut se faire à partir de l'acide lui-même et au moyen de la soude diluée, mais les rendements sont faibles.

On réussit mieux en partant des éthers de l'acide phénylpyruvique. J'ai préparé dans ce but les éthers méthylique et éthylique qui fondent respectivement à 75° et 45°. Ces éthers, condensés par la soude aqueuse, l'ammoniaque ou même le bicarbonate de potasse, donnent de bons rendements en acide diphénylpyruvique. Avec le bicarbonate de potasse, on obtient, en outre de l'acide cherché, une quantité importante de l'éther méthylique

(¹) Voir *Revue scientifique*, 13-20 novembre 1915.

(²) *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 100.

(ou éthylique) de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzyl-butyrolactone-γ-carbonique

$$C^6H^5-CH^2-C-CO^2R$$
$$\qquad\qquad | \quad O \qquad\qquad R = CH^3 \text{ ou } C^2H^5.$$
$$C^6H^5-CH-CO-CO$$

L'éther méthylique fond à 160°, l'éther éthylique à 140°. Comme ces deux éthers donnent facilement par saponification l'acide diphénylpyruvique, le rendement en cet acide n'en est pas diminué.

L'acide diphénylpyruvique fond à 194° avec décomposition. Il est très soluble dans l'alcool, l'acétone, soluble dans l'éther, presque insoluble dans le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole. Il ne colore pas le perchlorure de fer. Les éthers cités ci-dessus, de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique prennent, avec ce réactif, une coloration verte, mais moins intense que celle fournie par l'acide phénylpyruvique.

Par ébullition avec une solution aqueuse d'acétate de sodium, l'acide diphénylpyruvique se décompose en acide carbonique et α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone (p. f. 171°) déjà connue

$$C^6H^5-CH^2-CH$$
$$\qquad | \quad O$$
$$C^6H^5-CH-CO-CO.$$

II. Les éthers de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique sont en réalité des dérivés carboxylés d'une oxolactone; ils jouissent des propriétés de cette classe de corps. En particulier, ils manifestent des propriétés acides et peuvent donner des sels et des éthers, sans doute en passant d'abord à la forme énolique.

J'ai préparé les éthers méthyliques et éthyliques ci-dessous :

$$C^6H^5-CH^2-C-CO^2C^2H^5$$
$$\qquad | \quad O$$
$$C^6H^5-C=C(OCH^3)CO$$
(I)

$$C^6H^5-CH^2-C-CO^2C^2H^5$$
$$\qquad | \quad O$$
$$C^6H^5-C=C(OC^2H^5)CO$$
(II)

et

$$C^6H^5-CH^2-C-CO^2CH^3 \qquad\qquad C^6H^5-CH^2-C-CO^2CH^3$$

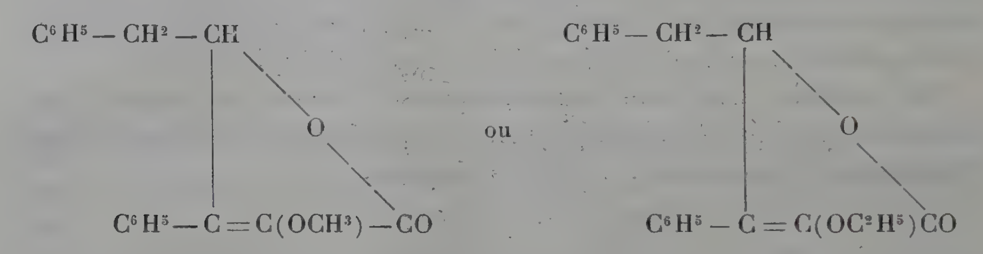
$$O \qquad\qquad\qquad\qquad O$$

$$C^6H^5-C=C(OCH^3)CO \qquad\qquad C^6H^5-C=C(OC^2H^5)CO$$

(III) (IV)

Le composé (I) fond à 80°, le composé (II) à 54°, le composé (III) à 84°, le composé (IV) n'a pas cristallisé jusqu'ici.

Ces divers éthers, traités par l'acide chlorhydrique en solution acétique, perdent leur groupement carboxyle et donnent les éthers correspondants de la α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'anhydride phényloxymaléique.* Note de M. J. **Bougault**, présentée par M. Moureu.

L'anhydride phényloxymaléique (I)

$$C^6H^5.C=COH.CO \qquad\qquad C^6H^5.CH.CO.CO^2C^2H^5$$

$$CO \text{———} O \qquad\qquad CN$$

(I) (II)

s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'éther de l'acide phénylpyruvique α-cyané (II), comme produit intermédiaire de la préparation de l'acide phénylpyruvique, ainsi que je l'ai indiqué (¹). Mais pour isoler ce composé instable il est nécessaire de prendre certaines précautions. J'ai réussi le mieux par le procédé suivant :

20ᵍ d'éther de l'acide phénylpyruvique α-cyané sont dissous à froid dans 50$^{cm^3}$

(¹) *Journ. de Pharm. et Chim.*, 7ᵉ série, t. 10, 1914, p. 302.

d'acide sulfurique concentré. On verse cette solution dans 50$^{cm^3}$ d'acide acétique en refroidissant sous un courant d'eau. On ajoute ensuite 100$^{cm^3}$ d'eau, par petites quantités pour prévenir un trop fort échauffement. Au bout de quelques instants l'anhydride phényloxymaléique se précipite en longues aiguilles légèrement jaunâtres. On essore à la trompe et on lave à l'eau.

Pour la purification on dissout le produit humide dans la benzine chaude; on décante pour séparer l'eau qui se sépare et on laisse cristalliser.

On peut aussi préparer ce même corps en partant de l'éther de l'acide phényloxalacétique. Cet éther (20^{g}) dissous dans l'acide sulfurique (50$^{cm^3}$) donne au bout de 24 heures une cristallisation de l'anhydride cherché.

I. L'anhydride phényloxymaléique, préparé comme il vient d'être dit, cristallise avec 1^{mol} d'eau et possède alors la même composition que l'acide phényloxalacétique, mais ses réactions avec les alcools et les amines l'en distinguent nettement.

Hydraté, il fond au-dessous de 100°. Mais en le desséchant, d'abord à basse température pour éviter cette fusion, on obtient le composé anhydre qui fond alors à 163°.

Le composé hydraté se dissout aisément dans la benzine chaude, tandis qu'anhydre il s'y dissout à peine. A l'un ou l'autre état il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'éther.

Peu stable en présence de l'eau, il se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, en acide carbonique et acide phénylpyruvique.

II. L'anhydride phényloxymaléique, chauffé à 100° avec un alcool, fournit rapidement l'éther correspondant de l'acide phénylpyruvique; il y a en même temps dégagement de CO^2. J'ai préparé ainsi avec la plus grande facilité les éthers méthylique, éthylique, allylique, etc. Ces éthers se combinent au bisulfite de soude, ce qui facilite leur purification. Mais ils sont difficiles à conserver, car ils s'oxydent à l'air avec la même rapidité que l'acide phénylpyruvique lui-même. Leurs semicarbazones sont très stables et peuvent servir à leur identification. La semicarbazone du phénylpyruvate de méthyle fond à 196°; celle du phénylpyruvate d'éthyle à 167°; celle du phénylpyruvate d'allyle à 145°; celle du phénylpyruvate du cyclohexyle à 145°.

Bouveault [1] a proposé pour caractériser les alcools liquides de les combiner avec l'acide pyruvique, puis de former les semicarbazones des

[1] *Comptes rendus*, t. 138, 1904, p. 984.

éthers ainsi obtenus. L'anhydride phényloxymaléique pourrait être employé au même but avec l'avantage que l'éthérification est plus aisée qu'avec l'acide pyruvique.

III. Les réactions de l'anhydride phényloxymaléique avec les amines ne sont pas moins intéressantes.

Il y a d'abord combinaison moléculaire, souvent isolable, de l'amine avec l'anhydride; puis, rapidement à froid, instantanément à chaud, dégagement de CO^2 et formation de produits variables suivant que l'amine est primaire, secondaire ou tertiaire.

Avec les amines primaires et secondaires on obtient un amide substitué de l'acide phénylpyruvique. J'ai ainsi obtenu : avec l'aniline, l'anilide (p. f. 126°), avec la β-naphtylamine, un β-naphtylamide (p. f. 143°), avec la pipéridine, un pipéridide (p. f. 58°) de l'acide phénylpyruvique.

Avec les amines tertiaires, la destruction de la combinaison moléculaire conduit simplement à un sel de l'acide phénylpyruvique; il en est ainsi avec la pyridine qui donne du phénylpyruvate de pyridine, d'où l'acide chlorhydrique dilué régénère immédiatement l'acide phénylpyruvique.

Enfin l'ammoniaque réagit instantanément et à froid sur l'anhydride phényloxymaléique pour donner, toujours avec perte de CO^2, l'amide de l'acide phénylpyruvique. Ce corps fond à 190°; il est presque insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène et se dissout surtout dans l'alcool bouillant.

ARCHÉOLOGIE. — *Examen d'une pâte préhistorique.* Note de MM. J. et C. Cotte, présentée par M. Guignard.

En continuant ses fouilles dans les couches énéolithiques de la caverne de l'Adaouste [1], l'un de nous a trouvé deux os intéressants. Le premier est une sorte de petite spatule, taillée en biseau sur ses deux faces; l'autre est un simple fragment esquilleur. Celui-ci ne paraissait pas avoir d'importance; il n'a donc reçu aucune marque distinctive lors de sa récolte, et seule l'identité de la matière qui se trouve sur ces deux os nous permet d'admettre qu'ils proviennent de points voisins du même niveau. Sur le fragment informe se trouvaient collées quelques gouttelettes d'une substance qui est jaunâtre à sa surface, lie de vin dans son épaisseur, noire au

[1] C. Cotte, *La caverne de l'Adaouste* (*As. Fr. Av. Sc.*, 1908, p. 714; 1909, p. 822; 1910, p. 263).

contact de l'os; celui-ci paraît avoir été légèrement corrodé par elle. La petite spatule semble avoir été utilisée pour manier la même composition, qui a pénétré quelque peu dans la cavité médullaire de l'os.

L'examen chimique de ce produit fournit surtout des résultats négatifs : absence de résines, de substances du groupe des tanins, de sels sauf à l'état de traces; traces de corps réduisant la liqueur de Fehling, de graisse à odeur de rance. L'étude microscopique est bien plus instructive. Elle montre encore la matière grasse à l'état de fines gouttelettes huileuses, peu abondantes; mais les préparations sont surtout riches en restes végétaux et en restes animaux.

Les restes végétaux doivent être rapportés presque exclusivement à l'orge; en dehors de ceux que fournit cette céréale, les autres nous ont paru n'être que des impuretés. Nous connaissions déjà les céréales de l'Adaouste (1), parmi lesquelles se trouvait l'orge; nous avons pu la caractériser, dans notre pâte, par un fragment de l'assise protéique montrant trois rangs superposés de cellules. Nous avons été frappés par l'absence à peu près complète des cellules périphériques du caryopse et de débris des balles; mais nous savions qu'on se servait autrefois de la torréfaction pour débarrasser l'orge de ses enveloppes. L'amidon de la pâte préhistorique a ses grains fragmentés en grand nombre, ayant même parfois des apparences de cristaux; les cellules de son assise protéique ont aussi un aspect un peu spécial. Nous avons retrouvé exactement le même aspect aux cellules d'un échantillon d'orge que nous avons fait torréfier, et nous avons pu observer aussi que les grains d'amidon s'y fragmentent souvent avec arêtes vives, au cours du broyage, quand la torréfaction a été poussée assez loin. Nous avons constaté encore que l'amidon de notre pâte préhistorique ne se colore plus par l'iode.

Les restes animaux appartiennent à des Vertébrés et à un Insecte. Les premiers comprennent essentiellement des fibres musculaires, ayant encore conservé partiellement leur striation caractéristique, tandis que la division en fibrilles est bien plus obscure; il faut y joindre des restes de tissu conjonctif (aponévroses, tendons), quelques cellules épidermiques avec noyaux, dont une montre encore l'ébauche des ponts protoplasmiques qui l'avaient unie aux cellules voisines, un poil broyé dont la détermination fournirait peut-être le nom de l'animal à qui appartiennent ces débris. La présence de fibres musculaires colorées en rouge cochenille, parmi les

---

(1) J. et C. Cotte, *Note sur l'ancienneté de la culture de* Secale cereale *L. en Europe* (*Bull. Soc. Bot. Fr.*, t. 57, 1910, p. 384).

restes d'Insecte, nous a permis de les attribuer à la cochenille du Kermès, *Kermococcus vermilio* (Planch.). Nous pensons devoir rapporter à cet animal un ovule qui se trouvait dans une des préparations. Nous ne pouvons dire si les traces de corps gras proviennent du ou des Vertébrés, de la cochenille, ou de graisse ajoutée au mélange.

Des fibres textiles broyées se trouvaient aussi dans la pâte, comme impuretés. A côté du lin nous avons pu caractériser le chanvre, reconnaissable à l'extrémité en spatule de certaines de ses fibres et ayant conservé intacte sa solubilité dans le réactif de Schweizer. Une de ces fibres de chanvre était bleu pâle, et nous nous sommes demandé si elle n'avait subi une préparation tinctoriale, à base de pastel sans doute. Nous avons vu aussi des fibres, de lin vraisemblablement, colorées en rouge; on pouvait craindre, pour celles-ci, que le kermès les eût teintes au cours de la confection de la pâte; les autres fibres sont cependant incolores.

La pâte est donc composée d'orge torréfié et soigneusement mondé, de viande et d'un peu de kermès animal, le tout très finement broyé. Qu'était ce mélange? Un fard, un médicament, une composition utilisée pour certains rites religieux? Nous ne pouvons évidemment le dire, quoique l'hypothèse d'un médicament nous plaise assez. Quelle que soit la conclusion à poser, les observations qui précèdent fournissent un certain nombre de renseignements inédits. Elles montrent dans quel état extraordinaire de conservation ont pu rester des débris animaux de l'époque préhistorique, qui ont sur certains restes végétaux des palafittes l'avantage d'avoir été récoltés dans une couche parfaitement datée. De plus, nous fournissons ici la première composition connue d'une préparation de cette époque; nous montrons que le chanvre n'a point pénétré dans nos régions aux âges historiques, comme il est classique de l'admettre, et nous ouvrons la question de l'emploi de procédés tinctoriaux, pour leurs tissus, par les énéolithiques de Provence.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Polarisation circulaire produite par les sphérolites à enroulement hélicoïdal.* Note [1] de M. **Paul Gaubert**.

Les rayons lumineux transmis suivant l'axe optique de tous les cristaux liquides optiquement négatifs [2] et ceux traversant les cristaux liquides optiquement positifs de caprinate de cholestérine, mais non orientés per-

---

[1] Séance du 8 mai 1916.

[2] F. Giesel, *Physik. Zeitsch.*, t. 11, 1910, p. 192.

pendiculairement à l'axe optique ([1]), sont polarisés circulairement; dans le premier cas la rotation est dextrorsum et dans le second sinistrorsum. Le but de cette Note est de montrer que la polarisation circulaire peut être produite par d'autres édifices cristallins.

1° Quand un liquide monoréfringent passe à la phase liquide biréfringente optiquement négative (propionate, benzoate, etc. de cholestérine), il se produit au début de très petits sphérolites, semblant présenter l'enroulement hélicoïdal, et dont l'ensemble forme une espèce de voile, bleuâtre par réflexion, recouvrant la préparation. La lumière rougeâtre, transmise par ces sphérolites est polarisée circulairement (dextrorsum) ([2]). Ces sphérolites sont très instables, aussi est-il difficile de déterminer leurs dimensions, mais on peut dire toutefois que, dans le cas où la polarisation circulaire se montre avec netteté, leur diamètre est bien inférieur à $0^{mm},01$. Cette polarisation disparaît avec les sphérolites, dont les particules cristallines forment ensuite des plages violettes perpendiculaires à l'axe optique. Elle réapparaît quand la préparation, par suite du refroidissement, reprend la teinte bleue.

2° Le caprinate de cholestérine contenant des matières étrangères, et en particulier $\frac{1}{5}$ de diphénylamine, donne des sphérolites solides à enroulement hélicoïdal, dont la nature est indéterminable à cause de l'irrégularité des fibres; ces sphérolites polarisent circulairement la lumière (sinistrorsum).

3° La cholestérine permet d'obtenir facilement des analyseurs circulaires dextrorsum montrant le phénomène avec beaucoup de netteté. Cette substance cristallisant, par solidification d'une masse fondue, sur une lame de verre et recouverte d'un couvre-objet, donne des sphérolites à enroulement hélicoïdal et en spirale ([3]). Les rayons traversant une telle préparation sont habituellement plus ou moins polarisés rectilignement ([4]). Pour

---

([1]) P. Gaubert, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 995.

([2]) La polarisation circulaire a été étudiée en observant en lumière convergente une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique. La préparation est mise à la place du nicol supérieur, par conséquent elle agit comme analyseur circulaire.

([3]) P. Gaubert, *Comptes rendus*, t. 146, 1908, p. 829.

([4]) La lumière transmise par les fibres d'un sphérolite même très mince est souvent polarisée. Le plan de polarisation est, suivant les cas, perpendiculaire ou parallèle à l'allongement des fibres. Ce fait est à rapprocher de celui constaté par Brewster qui a observé que les agates fibreuses polarisent la lumière.

que les vibrations soient circulaires, il faut que *les sphérolites soient très petits*. Les dimensions de ces derniers varient d'un point à l'autre; une plage dans laquelle les diamètres sont compris entre $0^{mm},004$ et $0^{mm},02$ donne un analyseur circulaire. Pour obtenir de petits sphérolites, la préparation de cholestérine doit être refroidie rapidement. L'addition d'une petite quantité de matière étrangère peut, en augmentant le nombre de noyaux, favoriser la formation de bonnes plages. Ainsi la présence de $\frac{1}{25}$ d'anisaldasine donne de très bons résultats. Les préparations microscopiques d'un tel mélange ont par réflexion une belle couleur bleue dont je poursuis l'étude [1].

L'étude microscopique des plages montre que l'enroulement des fibres comprend à peine un pas de l'hélice et, comme l'enroulement en spirale existe presque toujours, les sphérolites paraissent irréguliers, à extinction roulante. A première vue leur ensemble montre la polarisation d'agrégat. L'épaisseur de la préparation étant environ de $0^{mm},01$, les fibres perpendiculaires à la lame doivent montrer le même degré d'enroulement que les fibres horizontales. A cause du très grand nombre de sphérolites par unité de surface, la plus grande partie de la lumière transmise traverse des fibres perpendiculaires à la lame suivant leur longueur. C'est cette lumière, se propageant parallèlement aux fibres verticales, qui est polarisée circulairement puisque les rayons traversant les fibres parallèles à la lame deviennent rectilignes ou ne sont pas polarisés.

On a donc là un phénomène rappelant celui qui est produit par les piles de lames de mica (Reusch), avec cette différence qu'avec les sphérolites à enroulement hélicoïdal, un des rayons circulaires est absorbé comme dans les cristaux liquides optiquement négatifs et dans les cristaux de quartz très colorés.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des conglomérats supérieurs de la région de Castellane (Basses-Alpes), dans ses rapports avec les plissements alpins.* Note de M. **Adrien Guébhard**, présentée par M. H. Douvillé.

Lorsque je terminai, en 1914, ma *Carte structurale des environs de Castellane*, je ne voulus pas mêler, au problème de haute tectonique générale qui en ressortait, la question spéciale de l'âge des conglomérats supérieurs de Taulanne et je laissai à ceux-ci la désignation en usage, consacrée par les

(1) La lumière bleue réfléchie est polarisée en sens inverse (sinistrorsum) de la lumière rougeâtre transmise.

récentes études de M. J. Boussac les assimilant à la *mollasse rouge* néonummulitique. Cependant mes tracés, en montrant avec évidence le Lattorfien et sa partie supérieure lacustre, en stratifications nettement alpines, tout démantelés par le poudingue, imposaient déjà le dilemme, ou de reculer les plissements alpins jusqu'au milieu du Tongrien, ce qui ne paraissait guère admissible, ou de rajeunir notablement la formation conglomératique, ainsi que j'avais dû le faire, dès 1900, pour celle du bassin de La Roque-Esclapon, que la feuille de Castellane attribuait à l'extrême base de l'Eocène, tout comme celle d'Eoulx. Pour celle-ci, j'étais en possession, depuis 1903, d'un argument paléontologique décisif, grâce à l'extrême obligeance avec laquelle M. le prof. Depéret a bien voulu intéresser toujours sa très haute compétence à la détermination délicate des multiples horizons lacustres et saumâtres où je faisais des récoltes plus abondantes que bien conservées. Mais j'attendais toujours d'une campagne nouvelle, spécialement topo-stratigraphique, des précisions complémentaires; et, aujourd'hui même où j'ai enfin obtenu, en plusieurs mois, pleine satisfaction, il me reste le regret de n'avoir pu pousser plus loin, au nord et à l'ouest de mon présent cercle d'études, pour me référer à des points de comparaison, simplement entrevus jadis. La citation bienveillante qu'a cru devoir faire récemment M. W. Kilian du renseignement, encore inédit, que je devais à M. Depéret, me commande de mettre un terme à ma réserve, pour situer la donnée dans son vrai cadre et prévenir, si possible, toute déviation ultérieure d'interprétation.

C'est avec plus d'évidence encore qu'à Taulanne, qu'apparaît à Rayau l'action érosive du conglomérat tertiaire sur le plissement alpin. Toute l'extrémité NW de la très régulière cuvette synclinale jurassique du plateau du Teil a été emportée et la formation deutogène, au pied de la falaise, pénètre par places, en languettes, dans les interstices marneux des strates calcaires démolies. Tout le long du soubassement SW, l'inégalité des dénudations récentes montre partout le poudingue appliqué contre la barre liasique et point du tout recouvert. Même, un peu plus bas, on le voit si bien recouvrant, qu'il détache complètement de l'alignement, rigoureusement alpin, de l'apophyse infra-jurassique, son extrémité, surbaissée au passage d'un ancien axe pyrénéen.

A moins que ne soit remise en question la nature alpine de la direction NW-SE des stratifications, nul doute ne peut subsister ici sur l'antériorité du principal mouvement alpin par rapport aux derniers dépôts du Tertiaire. Voyons donc à préciser l'âge de ceux-ci.

Formés de galets très usés, apparemment de provenance locale, surtout crétacés et lutéciens, cimentés en bancs assez réguliers, avec quelques intercalations de calcaires très blancs, à inclusions siliceuses, sans fossiles, ils présentent un pendage NE assez faible, mais assez mouvementé par places, pour attester qu'eux-mêmes ont pris part aux derniers déplacements du sol. Au-dessous, une importante épaisseur (80^m à 100^m) d'argiles vertes montre, dans le haut, pour tous fossiles, de nombreux fragments silicifiés de stipes et troncs d'arbres qui, parfois de dimensions considérables, se retrouvent à l'état roulé dans le poudingue. Beaucoup plus bas, des lits de gypse en feuillets stalagmitoïdes ou en plaquettes fibreuses annoncent le voisinage d'une mince couche d'argile plus concrète, quelquefois silicifiée, toute pétrie d'un Cérithe, associé parfois à de petits *Planorbis Matheroni*, que M. Depéret a pu, sur un échantillon exceptionnel, à coquille intacte, encore munie de ses colorations, déterminer comme *Pirenella bicincta* Brocchi, du Tortonien.

Peu en dessous de cet horizon si heureusement repéré, se manifeste une discordance, parfois à peine perceptible, car elle n'affecte pas la direction, mais souvent très nette comme intensité, des pendages, devenus très rapides sur les berges sud des grands ravins, où les argiles vertes, toujours prédominantes, forment, avec des alternances de bancs calcaires, marneux, siliceux, gréseux, schisteux, ligniteux, souvent remplis de fossiles lacustres ou terrestres, un complexe polymorphe, d'aspect général sannoisien, directement appliqué sur la retombée NE de la bordure turonienne de la cuvette, même en un point où la persistance d'un bout transverse de synclinal pyrénéen, avec un important lambeau de calcaire à *Planorbis pseudo-ammonius*, donne à celui-ci l'air d'être en recouvrement horizontal sur les bancs néonummulitiques appuyés presque verticalement sur son bord.

De toutes ces données il résulte que ce n'est pas en une seule fois qu'a dû se faire la surrection alpine de Destourbes. A la longue phase d'exondation qui a suivi le dépôt du Lattorfien, marin à Taulanne, lacustre à Rayau, a succédé ici une ingression saumâtre du Tortonien, dont les traces ont été, partout ailleurs, presque totalement enlevées par la formation détritique qui, du Sannoisien lui-même, n'a généralement laissé subsister que de faibles témoins épars. N'y a-t-il pas là une présomption pour assimiler ce poudingue à celui dont j'ai démontré, dans les Alpes-Maritimes et jusqu'à Mons (Var), l'âge pontien? — et, dès lors, pour attribuer à la fin du Néogène les derniers grands mouvements alpins, en laissant les premiers avant le Burdigalien, sans s'arrêter trop exclusivement à la date post-helvétienne

que M. Kilian (¹) assigne avec insistance aux plissements des environs de Castellane, dont elle pourrait bien n'avoir été qu'un incident? Malgré force vraisemblances, ce n'est pas ici que la question peut être serrée davantage.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur un nouveau procédé de reproduction des cloisons d'Ammonoïdés*. Note de Mlle **S. Coëmme**, présentée par M. H. Douvillé.

On sait que les Ammonites sont considérées, depuis Oppel, comme les fossiles les plus caractéristiques des terrains secondaires. La détermination des espèces et l'étude des mutations de ces Céphalopodes éteints a donc beaucoup d'importance, non seulement au point de vue paléontologique mais aussi au point de vue stratigraphique, pour établir le synchronisme à grande distance des couches sédimentaires marines.

Or la spécification d'une Ammonite, l'étude de son évolution individuelle et de ses filiations reposent en grande partie sur les rapports mutuels des éléments de la cloison (plan de la cloison) et sur leurs formes. Aussi les paléontologistes cherchent-ils à reproduire cette cloison aussi exactement que possible, mais comme elle est inscrite sur la surface courbe du moule de l'Ammonite et qu'elle chevauche souvent sur les ornements (côtes ou tubercules) de la coquille, sa projection fidèle sur un plan est assez difficile à réaliser.

Plusieurs procédés ont été proposés dans ce but.

Le plus ancien est celui du dessin à la chambre claire. A cet effet, l'Ammonite étant placée dans de la sciure de bois, du sable ou sur de la cire à modeler, peut être inclinée successivement dans tous les sens.

M. René Nicklès, sur les conseils de Munier-Chalmas, prend plusieurs clichés photographiques de la ligne de suture de l'Ammonite et raccorde ces clichés. Une note a été publiée par lui à ce sujet en 1893 (²).

Ce procédé a été appliqué pour la première fois en 1890 par M. René

(¹) W. Kilian et A. Lanquine, *Sur la géologie des environs de Castellane* (*Basses-Alpes*) (*Annales de l'Université de Grenoble*, t. 28, 1916, p. 11).

(²) *Application de la photographie au dessin des cloisons des Ammonites.* (Extr. Bul. Assoc. amicale des Élèves de l'École nationale supérieure des Mines.) Lille, 1893.

Nicklès, puis ensuite par d'autres auteurs, notamment par L. Pervinquière (¹).

En 1907, M. Emil Böse apporte une légère modification à l'appareil construit par M. René Nicklès (²).

D'après un article de M. F.-A. Bather dans le *Geological Magazine* (1907), on sait que M. A.-G. Nathorst photographie les empreintes de plantes fossiles prises au collodion; mais, malgré mes recherches, je n'ai trouvé aucune publication sur l'application de cette technique à la reproduction des cloisons d'Ammonoïdés.

L. Pervinquière (¹) cite un « estampage photographique » des cloisons, imaginé par M. Sohier, mais sans indiquer la substance employée dans cet estampage.

Mais les deux premiers procédés sont longs et le deuxième est coûteux; de plus, dans les deux cas, les raccords des dessins ou des photographies entraînent évidemment une cause d'erreur dans la forme générale et le plan de la cloison. Enfin, dans le mode opératoire de Nathorst, si toutefois il a été appliqué aux cloisons d'Ammonites, la photographie de la pellicule à l'aide d'un éclairage très oblique, entache la fidélité de la reproduction, puisque la plaque photographique reproduit les ombres du relief et non le relief lui-même.

J'ai pensé que ces erreurs pourraient être évitées par *l'impression directe sur papier de l'empreinte galvanoplastique des régions cloisonnées*, quand celles-ci se présentent en creux ou en relief, ce qui, d'ailleurs, est le cas le plus fréquent.

L'empreinte de l'Ammonite est prise à la gutta-percha, plombaginée, puis plongée dans un bain galvanoplastique.

L'appareil employé est *simple:* dans une solution saturée de sulfate de cuivre, on place un vase poreux contenant de l'eau acidulée à l'acide sulfurique (10 pour 1000) et un zinc relié à la cathode en cuivre où l'on suspend les moules en gutta. Dès que la couche de cuivre déposée est suffisante, on arrête l'opération. On détache la pellicule métallique obtenue qui représente un excellent moulage de la surface de l'Ammonite.

On y choisit la région cloisonnée que l'on veut reproduire et l'on découpe avec des cisailles un secteur qui comprenne cette région. Le secteur est ensuite redressé dans un plan soit à la main, soit par un léger martellement sur une enclume entre deux

(¹) *Études de Paléontologie tunisienne:* I. *Céphalopodes des terrains secondaires*, Paris, 1907, p. 111.

(²) *Ein verbesserter Apparat zur photographischen Reproduktion von Ammonitensuturen und Ambulakren von Seeigeln* (*Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palæontologie*, Stuttgart, 1907, p. 422).

feutres car la surface du moule interne d'une Ammonite n'est pas développable, mais on peut la considérer comme telle si on se limite à une faible étendue, comme par exemple celle recouverte par une ligne de suture.

Le secteur de cuivre, développé dans un plan, est alors confié à un imprimeur d'art qui tire l'épreuve directement comme une épreuve de gravure.

Cette application de la galvanoplastie avec tirage direct peut être étendue aux empreintes organiques fossiles présentant un faible relief comme les empreintes de feuilles. Les moindres traits de l'organisation, tels que les plus fines nervures des feuilles, apparaissent alors avec une grande netteté.

Si l'Ammonite est ornée de côtes saillantes ou de gros tubercules on ne peut songer à faire tirer directement par l'imprimeur le secteur métallique. Il suffit, dans ce cas, de photographier, en s'aidant d'un fort éclairage, ce secteur redressé dans un plan, avec les côtes ou les tubercules dont il est orné, après avoir soigneusement noirci à l'encre de Chine l'empreinte de la cloison qu'il porte.

Lorsque l'Ammonite est petite ou que les détails de la ligne suturale échappent à l'œil nu, il suffit de faire un agrandissement photographique sur papier salé, du secteur métallique ou de l'épreuve en gravure; on repasse alors à l'encre le dessin de la cloison et l'on obtient une épreuve nette définitive.

L'avantage pratique du procédé consiste dans ce fait que le secteur métallique, porteur de la région cloisonnée, obtenu une fois pour toutes par la galvanoplastie, constitue un document qui, placé à côté du fossile dans les collections, peut être manié ou communiqué, à cause de sa solidité et de sa légèreté, beaucoup plus facilement que le fossile lui-même, et reproduit aussi, à volonté et rapidement, soit par le tirage direct sur papier, soit par la photographie.

M. **Auguste Berthier** adresse une Note intitulée : *Sur la photographie électrolytique ; ses principes et ses méthodes.*

M. P.-W. **Stuart-Menteath** adresse une Note intitulée : *Sur un type de la structure des Pyrénées.*

A 16 heures et quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans les séances de février 1916 (*suite*).

Applications nouvelles de la radiographie à l'histoire naturelle, par le Dr Adrien Guébhard. Extrait de la *Feuille des Jeunes Naturalistes*, 1er mars 1914, Ve série, 44e année, no 519. Rennes-Paris, Oberthür, 1914; 1 fasc. in-8°.

Banque de France. Assemblée générale des actionnaires. Compte rendu et rapport de MM. les Censeurs. Paris, Paul Dupont, 1916; 1 fasc. in-4°.

Brasil. Estado do Rio Grande do Sul. *Dados Meteorologicos de* 1912-1913. Officinas graphicas do Instituto de Electro-Technica da Escola de Engenharia de Porto Alegre, 1914; 1 fasc. in-folio.

Relatorio astronomico. Uma das maiores conquistas de todos os tempos. Lisboa, A. de Mendonça, 1916; 1 fasc. in-8°.

Anuario del Observatorio astronomico nacional de Tacubaya, para el año de 1916, formado bajo la direccion de los ingenieros Valentin Gama y Joaquin Gallo, año XXXVI. Mexico, departamento de imprenta de la secretario de fomento, 1916; 1 vol. in-8°.

Las Estepas de España y su Vegetacion, por el Dr Eduardo Reyes Prósper. Madrid, Sucesores de Rivadeneyra, 1915; 1 vol. in-8°.

Universidad de la Republica oriental del Uruguay. *Instituto de Quimica de la Facultad de Medicina*, 1915. Montevideo, Tipografia moderna, 1915; 1 fasc. in-8°.

Republica Argentina. Ministerio de Relaciones exteriores y Cultos. *El apresamiente del vapor « Presidente-Mitre »*, documentos oficiales. Buenos-Aires, 1916; 1 fasc. in-8°.

Department van Landbouw Nijverheid en Handel. *Mededeelingen van het Proefstation voor Thee*, nos XXXVII, XXXVIII, XXXIX. Buitenzorg, Drukkerij Dep. v. L. N. en H., 1915; 3 fasc. in-8°.

Jaarboek van het Department van Landbouw, Nijverheid en Handel, in Nederlandsch-Indie, 1914. Batavia, Landsdrukkerij, 1915; 1 vol. in-8°.

Transactions of the Edinburgh Geological Society, Vol. X, Part II. Edinburgh, Turnbull and Spears, 1914; 1 vol. in-8°.

(*A suivre.*)